Über
zinnsaure und bleisaure Salze

Versuch einer einheitlichen Darstellung
der Chemie der Zinn- und Bleisäure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von

Hans Zocher

aus Bad Liebenstein

Tag der Promotion: 29. Dezember 1919

Leipzig :: Verlag von Leopold Voss :: 1920

276

Referenten:

Prof. Dr. E. Beckmann
Prof. Dr. S. Gabriel

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. 200

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544328_0031

Die Veranlassung zu vorliegenden Untersuchungen gaben einige Arbeiten[1]), die A. ROSENHEIM über sogenannte Halbkolloide hatte ausführen lassen.

In diesen waren die Tellurate, Perjodate und Antimonate als Semikolloide charakterisiert worden, als Substanzen, die mit den Eigenschaften der Kolloide solche der Kristalloide vereinten.[2]) Sie besaßen nämlich einerseits ein Hauptmerkmal der Kristalloide — eben den kristallinischen Zustand — andererseits aber auch einige Eigenschaften, die für Kolloide charakteristisch sind: Die unstöchiometrische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Herstellungsweise, speziell von Konzentration der Mutterlauge und Trocknungsart.

Die wäßrigen Auflösungen dieser Substanzen, denen eine wohldefinierte Löslichkeit fehlte, waren ebenfalls mehr oder weniger typisch kolloide Lösungen, zeigten das Tyndallphänomen, ultramikroskopische Inhomogenitäten oder auch stärkere Trübungen.

Diese Auffassungsweise deckt sich indes nicht ganz mit der Definition, wie sie von FREUNDLICH[3]) und ZZIGMONDY[4]) gegeben wird. Diese Autoren nennen Halb- oder Semikolloide solche Substanzen, deren Lösungen zwischen den ausgesprochen kristalloiden und ausgesprochen kolloiden Lösungen stehen.

---

[1]) G. JANDER, Über Tellursäure und ihre Alkalisalze in ihrem Verhalten als Halbkolloide. Inaug.-Dissert. Berlin 1917; ROSENHEIM und JANDER, *Koll. Zeitschr.* **22**, I, idem; G. JANDER, Über Antimonsäure und Antimonate, l. c. **23**, 4; E. LÖWENTHAL, Zur Kenntnis der Überjodsäure und ihrer Alkalisalze. Inaug.-Dissert. Berlin 1918.

[2]) G. JANDER, Inaug.-Dissert. S. 65.

[3]) Kapillarchemie. Leipzig 1909, S. 392, 436f.

[4]) Kolloidchemie. Leipzig 1912, S. 22.

Man wird auch sehr vorsichtig sein müssen, will man das kolloide Aussehen der Lösungen als weitere Bestätigung des kolloiden Charakters auffassen; denn es erscheint fraglich, ob in diesen Lösungen die ursprünglichen Substanzen chemisch unverändert dispergiert sind. Ein solcher freiwilliger Übergang aus dem kristallisierten in den kolloid gelösten Zustand ist wohl noch nie einwandfrei beobachtet worden.[1]) Für Substanzen mit positiver Oberflächenspannung muß eine derartige Kornverkleinerung und damit verbundene Oberflächenvergrößerung eine Vermehrung der Oberflächenenergie bedeuten, deren Extensitätsfaktor die Oberflächengröße ist, kann also niemals freiwillig erfolgen. Für Substanzen mit negativer Oberflächenspannung müßte sie freilich eintreten, indes sind eindeutige praktische Beispiele dieser theoretischen Möglichkeit[2]) nicht bekannt, ebensowenig wie das Analogon für Flüssigkeiten, die freiwillige Emulgierung. Die sogenannte freiwillige Emulsionsbildung unter Bildung von Myelinformen bei der Ölsäure beruht ja auf lokalen starken Störungen der Grenzflächenspannung durch Verunreinigungen und der dadurch hervorgerufenen unregelmäßigen Deformation der Oberfläche und teilweisen Abschnürung[3]), ein Vorgang, der naturgemäß wegen der großen inneren Reibung bei festen Körpern nicht eintreten kann. Man wäre vielleicht geneigt, hier einige Beispiele für den Übergang aus dem amorph festen (nicht kristallisierten!) in den kolloid gelösten Zustand anzuführen, die obigen energetischen Betrachtungen zu widersprechen scheinen: die Peptisation von Gelen und das spontane Wiederauflösen der eingetrockneten Rückstände reversibler Kolloide, sowie der kolloiden, koagulierten Niederschläge beim Auswaschen. Indes hat man diese Vorgänge wohl als eine Zerteilung zusammengesetzter Flocken in die aufbauenden Teile zu verstehen[4]), der Sekundär- oder β-Partikeln in die Primär- oder α-Partikeln.[5]) Ebenso hat man wohl auch die Konzentrations- und Temperaturvariabilität kolloider Lösungen[6]) aufzufassen.

Insbesondere beweist die Fähigkeit jener Halbkolloide zu kristallisieren das Vorhandensein einer positiven Oberflächenspannung, da nur dann durch Kristallwachstum die Oberflächenenergie ver-

[1]) Vgl. Freundlich l. c., S. 537f.: Herstellung kolloidaler Lösungen.
[2]) Vgl. C. Donnan, *Zeitschr. f. Phys. Chem.* **37**, 735 u. **46**, 197.
[3]) Freundlich, l. c. S. 473.
[4]) R. Zsigmondy, l. c. S. 76.
[5]) Vgl. W. Mecklenburg, Zur Isomerie der Zinnsäuren II. *Z. anorg. Chem.* **74**, 261.
[6]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie I, 39.

ringert wird.[1]) Die starke Alkalität der Mutterlauge kann die Oberflächenspannung nicht erst auf positive Werte erhöht haben; denn dann müßte das Alkali negativ adsorbiert werden[2]), anstatt, wie beobachtet wurde, positiv.

Eine Zurückführung der Erscheinung auf die molekulare Auflösung einer Substanz mit so großen Molekülen, daß die einzelne Molekel als kolloide Partikel erscheint, dürfte nicht angängig sein; denn es hätte bereits die einzelne Molekel eine eigene Grenzfläche, und es müßten die gleichen Überlegungen wie oben für die Veränderung der Grenzflächenenergie gemacht werden. In der Tat zeigt die Erfahrung, daß Substanzen mit sehr hohem Molekulargewicht nicht oder sehr schwer löslich sind. Auch kann die Bildung kolloider Lösung das oben erwähnte Fehlen einer definierten Löslichkeit nicht ohne weiteres erklären, da es sehr wohl maximale Konzentrationen an kolloidlösbarem gibt[3]), wie The Svedbergs Untersuchungen bei dem kolloiden Schwefel besonders deutlich gezeigt haben.[4])

Von einem anderen Gesichtspunkte indes erscheint das kolloide Aussehen der Lösung sowie das Fehlen einer definierten Löslichkeit erklärlich. Es handelte sich um Alkalisalze schwacher Säuren, und zwar solcher Säuren, die im freien Zustande selbst Neigung zur Bildung kolloider Lösungen zeigten. Wird man bei Alkalisalzen beträchtliche elektrolytische Dissoziation zu erwarten haben, so muß diese bei Salzen schwacher Säuren in Wasser zu einer mehr oder weniger starken Hydrolyse führen. Bleibt die Säure bzw. das saure Salz molekular oder kolloid gelöst, so tritt keine räumliche Trennung der Bestandteile ein, die stöchiometrischen Zusammensetzungen von Bodenkörper und Lösung unterscheiden sich nur im Wassergehalt. So auch hier. Nur das Wasserstoff-Hydroxylionengleichgewicht ist verschoben, die Lösungen reagieren alkalisch und lassen sich azidimetrisch titrieren, weil Säure und Base verschiedene Dissoziationskonstanten besitzen, die Base stärker als die Säure ist.[5])

Trotzdem wäre wohl möglich, daß man ein gut definiertes hydrolytisches Sättigungsgleichgewicht erreicht, wie z. B. bei Alkali-

[1]) Vgl. Freundlich, l. c., Über die größere Löslichkeit kleinerer Kristalle, S. 143.

[2]) Ibidem, S. 52.

[3]) Wo. Ostwald, l. c., S. 166.

[4]) R. Zsigmondy, l. c., S. 141—142.

[5]) Vgl. L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, S. 52.

stannatlösungen.[1]) Die durch Entstehung von freier Säure (saurem Salz, Anhydrid) verringerte Wasserstoffionenkonzentration reicht schließlich zur weiteren Hydrolyse nicht mehr aus. Daß dieser Zustand hier nicht erreicht wurde, kann an der geringen Lösungsgeschwindigkeit der Salze oder an der Veränderlichkeit der kolloiden Lösungen liegen. Auf einen Zusammenhang zwischen Hydrolysengrad und Teilchengröße des kolloidal gelösten Hydrolysenproduktes sei später noch näher eingegangen. Auch an eine Einwirkung von Luftkohlensäure ist schließlich zu denken.

Es sei übrigens darauf hingewiesen, daß bei vielen sonst als S mikolloide bezeichneten Stoffen die Verhältnisse ganz analog sind: so bei den Seifen, den protalbin- und lysalbinsauren Alkalien, den Alkalisalzen hochmolekularer Farbsäuren, den Sulfaten, Chloriden usw. der Farbbasen u. a. m.

Jene beiden oben erwähnten Merkmale der Säuren, nämlich ihre geringe elekrolytische Dissoziation und ihre Neigung zur Bildung kolloidaler Lösungen waren es nun, die Veranlassung gaben, gerade die Salze der Zinn- und Bleisäure auf ähnliche merkwürdige Eigenschaften zu untersuchen.

Bestätigten sich die Erwartungen, bei den Stannaten und Plumbaten zu analogen Adsorptionsverbindungen zu gelangen, nur in geringem Umfange, so trugen die Untersuchungen doch nicht unwesentliche Momente zu dem vorliegenden Versuche einer einheitlichen Darstellung der Chemie der Zinn- und Bleisäure sowie ihre Salze bei.

I. Stannate.

Analytische Methoden.

Zunächst handelte es sich darum, geeignete analytische Methoden zur Untersuchung der Alkalistannate zu finden. Der Alkaligehalt ist wegen ihrer starken Hydrolyse leicht durch Titration mit n/10-Schwefelsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator zu bestimmen. Hierbei kann man fast die Hälfte der erforderlichen Säuremenge zusetzen, ohne daß Abscheidung von SnO_2 eintritt. Die ausgeschiedene Zinnsäure setzt sich dann infolge des Elektrolytgehaltes der Lösung sehr gut ab, so daß der Versuch unternommen wurde, sie durch Filtrieren durch einen Goochtiegel und Auswaschen mit Ammoniumnitrat und darauffolgendes Glühen gravimetrisch zu bestimmen. Drei Parallelversuche ergaben folgende Werte:

[1]) Siehe weiter unten die Löslichkeitsbestimmungen der Natriumstannate, S. 12, 13.

Tabelle 1.

Zinnsäurebestimmung.

Angewandt g Stannat	Titriert mit ccm n/10 H_2SO_4	Entsprechend % Na_2O	Gefunden g SnO_2	Entsprechend % Gehalt SnO_2
0.3123	23.25	23.1	0.1650	52.8
0.3352	25.00	23.1	0.1748	52.1
0.2869	21.30	23.1	0.1480	51.9

Es ist also nur ungenügende Genauigkeit zu erzielen. Das Zinn wurde daher aus der bei der Titration zurückbleibenden, mit gelbem Schwefelammon versetzten Lösung schnellelektrolytisch abgeschieden. Glühen des Stannats in bedecktem Tiegel auf dem Einbrenner zur Bestimmung des Wassergehaltes ergab bei einem Versuch: 1.3583 g Stannat → 1.0724 (21.04% Glühverlust), → 1.0700 (21.23%) → 1.0839 (20.20%), also erst eine Gewichtsabnahme, dann eine Zunahme, während das Glühen auf dem Gebläse eine sicher viel zu starke Abnahme brachte. Es gaben 1.1407 g Stannat 0.8029 g Glührückstand entsprechend einem Glühverlust von 29.6%. Im ersten Falle wird also jedenfalls CO_2 aufgenommen, während im letzteren Natron sich verflüchtigte. Die Wasserbestimmung wurde dann durch Erhitzen im Verbrennungsrohr und Auffangen des Wassers in Chlorkalzium wie bei der Elementaranalyse ausgeführt.

a) Einfache Stannate.

1. Das Natriumstannat.

Als Ausgangsmaterial zur präparativen Darstellung von Natriumstannat stand Zinntetrachlorid zur Verfügung, das in salzsäurehaltiges Wasser eingetragen wurde. Aus diesen Lösungen wurde durch ungefähre Neutralisation mit Natriumhydroxyd unter Zusatz von Methylorange das Zinndioxyd ausgefällt, das abgesaugt und gewaschen wurde. Interessant ist, daß man bei dieser Neutralisation über die Hälfte der berechneten Menge Lauge zusetzen kann, ohne daß Abscheidung erfolgt. Es ist dann offenbar außerordentlich viel SnO_2 kolloidal gelöst. Beim allmählichen Eintragen der bröckligschmierigen Masse in heiße, konzentrierte Natronlauge löste sie sich rasch, um einen bald ausfallenden, kristallinischen Niederschlag von Natriumstannat Platz zu machen. Nach kurzem Auswaschen mit siebenfach normaler Natronlauge, Entfernen des überschüssigen Natrons mit Alkohol und Trocknen mit Äther hat man das Natriumstannat in sehr reiner Form vor sich.

Nicht nur die Lösung, sondern auch das feste Salz ist an der Luft recht unbeständig. Es nimmt Kohlensäure auf und scheidet Zinnsäure ab. Die abgeschiedene Zinnsäure macht auch hier alle Modifikationen von der α- zur β-Form durch. So war bei einem lange gelagerten, technischen Präpariersalze, das als erstes Ausgangsmaterial benutzt wurde, zu beobachten, daß die obersten Schichten fast nur Karbonat neben auch in heißer Salzsäure unlöslichem SnO_2 enthielten. Die mittleren Schichten enthielten Stannat mit noch in heißer Salzsäure löslichem SnO_2, während in tieferen Schichten noch in der Kälte salzsäurelösliches SnO_2 enthalten war. Am Boden des Gefäßes befand sich schließlich noch in Wasser klar lösliches Stannat.

Zur Reinigung eines solchen Salzes löst man wiederholt in kaltem Wasser, filtriert das unlösliche SnO_2 ab und setzt soviel festes NaOH hinzu, daß eine etwa siebenfach normale Natronlauge entsteht. Aus dieser Lauge, die über Asbest abfiltriert wird, fällt dann bei weiterem Zusatz von Ätznatron fast reine Soda. Rascher kommt man zum Ziele, wenn man sich über den Karbonatgehalt durch eine Kohlensäurebestimmung orientiert und die filtrierte Stannatlösung mit der berechneten, eventuell etwas reichlich zu bemessenden Menge Bariumhydroxyd und der für siebenfache Normalität ausreichenden Menge NaOH versetzt. Die Kohlensäure ist vollständig an das Barium gebunden, ein Teil des Bariums liegt in der Form von Stannat vor. Nach Abfiltrieren des Gesamtniederschlages über Asbest, Auflösen des Stannats in möglichst wenig Wasser und Abfiltrieren erhält man eine Lösung von reinem Stannat.

Es ist hieraus sowohl durch Eindunsten, als auch durch Ausfällen zu erhalten. Durch Natriumhydroxydzusatz muß nicht nur die elektrolytische Dissoziation, sondern auch wegen der geringen H-Konzentration die Hydrolyse weitgehend zurückgedrängt werden.

Vielleicht tritt schließlich eine solche Veränderung des Lösungsmittels ein, daß auch die maximale $Na_2Sn(OH)_6$-Konzentration verringert wird. In etwa 6—7fach normaler Natronlauge ist Natriumstannat praktisch unlöslich. Auch Alkohol vermag die Löslichkeit so zu vermindern, daß fast alles ausfällt. Wie bei Pottasche und konzentrierter Natronlauge bilden sich hierbei zuerst zwei Schichten, aus denen das Stannat sich oft nur schlecht kristallisiert abscheidet. Nur einmal wurde es gut kristallisiert in großen, durchsichtigen, doppelbrechenden Kristallen von rhombischem Umriß erhalten, die zwischen gekreuzten Nikols das Weiß höherer Ordnung zeigten. Beim Eindunsten erhaltene Kristalle zeigten deutliche Rhomboeder-

zum Teil Skalenoederformen mit eigentümlichen Interferenzfarben (burgunderrot und grün). Nach den Angaben der Literatur[1]) kristallisiert Natriumstannat ($Na_2SnO_3 . 3H_2O$) ditrigonal-skalenoedrisch, vorzugsweise mit Basis und Rhomboeder. Mit Natriumhydroxyd bekommt man aus den Stannatlösungen einen Niederschlag dünner, sechsseitiger Blättchen, zuweilen mit abwechselnd größeren und kleineren Kanten, ein Zeichen, daß sie auf den Blättchen senkrechte Symmetrieachse nicht sechs-, sondern dreizählig ist. Merkwürdig häufig sind ringförmige Kristallskelette, wenn ein Teil wieder in Lösung ging. Zwischen gekreuzten Nikols schienen die Blättchen meist völlig optisch isotrop. Nur die stark gegen die Strahlenrichtung geneigten Blättchen zeigten deutliche Doppelbrechung. Dieses Aussehen stimmt offenbar auf die angegebene Symmetrieklasse. Auch Moberg[2]) gibt an, schwierig sechsseitige Täfelchen erhalten zu haben.

Bei der Analyse eines mit NaOH gefüllten Salzes wurden folgende Werte erhalten:

Tabelle 2.

Analyse von $Na_2Sn(OH)_6$.

Angewandt g	ccm n/10 H_2SO_4	g Sn (elektrol).	g H_2O
0.2329	17.60	0.1029	—
0.6372	—	—	0.1275

Tabelle 2a.

$Na_2Sn(OH)_6$.

Bestandteil	Berechnet	Gefunden
Na_2O	23.24	23.30
SnO_2	56.50	56.00
H_2O	20.26	20.10

Wurde jedoch mit Alkohol statt mit Natronlauge gefällt, so ergab die Analyse:

Tabelle 3.

Analyse von $Na_2Sn(OH)_6 . H_2O$.

Angewandt g	ccm n/10 Hg_2SO_4	g Sn	g H_2O
0.2315	16.70	0.0948	—
0.9684	—	—	0.2461

[1]) P. Groth, Chemische Kristallographie II, 288.

[2]) Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie IV 1, 359.

Tabelle 3a.

$Na_2Sn(OH)_6 . H_2O$.

Bestandteil	Berechnet	Gefunden
Na_2O	21.78	22.37
SnO_2	52.93	52.01
H_2O	25.31	25.27

Die Differenz ist durch einen geringen Karbonatgehalt verursacht.

Moberg[1]) und Marignac[1]), wie Belucci und Paravano[2]) erteilen dem Natriumstannat die Zusammensetzung $Na_2O . SnO_2 . 3H_2O$, Fremy[1]) $Na_2O . SnO_2 . 4H_2O$. Prandtl[3]) erwähnt das wasserreichere Salz gelegentlich einer Untersuchung über Vanadinatstannate, wo er es beim Einengen von Natriumvanadinatstannatlösungen in Form perlmutterglänzender Schüppchen erhielt.

Zur Charakterisierung der Entstehungsbedingungen für die beiden Hydrate sei mitgeteilt, daß der mikroskopische Befund der aus konzentrierten Stannatlösungen erhaltenen Niederschläge auf den in folgender Tabelle angegebenen Zusammenhang schließen ließ.

Tabelle 4.

Entstehungsbedingungen der Stannate.

Temperatur	Mit Alkohol	Mit Natronlauge
bei 0°	$Na_2Sn(OH)_6 . H_2O$	$Na_2Sn(OH)_6 . H_2O$
bei Zimmertemperatur	$Na_2Sn(OH)_6 . H_2O$	$Na_2Sn(OH)_6$
bei 80°	$Na_2Sn(OH)_6$	$Na_2Sn(OH)_6$

Wie zu erwarten war, begünstigen höhere Temperatur und höhere Konzentration an dem stark hygroskopischen Natriumhydroxyd die Entstehung des Anhydrids, Abkühlung die des Hydrates.

Nach Prandtl gibt das Hydrat im Vakuum leicht ein Molekül H_2O ab; weitere Wasserabgabe erfolgt erst bei Temperaturen über 100°.

Geht schon aus diesen Dampfdruckverhältnissen die Unbeständigkeit des Hydrates hervor, so wird sie aus den Löslichkeitsbestimmungen besonders deutlich. Die Bestimmungen von 20 bis 50° wurden im Ostwaldschen Thermostaten, die bei 0° durch Schütteln mit Eis und Wasser in einer großen Glasflasche in der

[1]) Gmelin-Kraut, l. c.
[2]) *Z. anorg. Chem.* **45**, 149f.
[3]) Prandtl, Habilitationsschrift.

Schüttelmaschine ausgeführt. Die Bestimmungen bei — 5° wurden mit der gleichen Vorrichtung unter Anwendung eines eutektischen Gemisches von Eis, Strontiumnitrat und dessen Lösung ausgeführt. Die Temperatur hielt sich im letzteren Falle etwa 6 Stunden lang konstant, wenn das Gefäß mit einer dicken Papierschicht isoliert war. Die gesättigten Lösungen wurden gewogen und mit n/10-Schwefelsäure titriert. Die Versuche ergaben etwas schwankende Werte, jedenfalls wegen teilweiser Zersetzung unter Zinnsäureabscheidung, primär durch Hydrolyse, sekundär durch die Einwirkung der Luftkohlensäure.

Die Analysendaten finden sich in folgender Tabelle:

Tabelle 5.

Analysendaten der Löslichkeitsbestimmungen von I $Na_2Sn(OH)_6$ und II $Na_2Sn(OH)_6 . H_2O$ in Wasser.

Temperatur	I		II	
	Angewandte g Lösung	Verbrauchte ccm n/10 H_2SO_4	g Lösung	Verbrauchte ccm n/10 H_2SO_4
— 5°	0.5805	17.3	0.5645	17.2
0°	0.5430	16.2	1.4065	43.95
21°	0.6034	17.2	0.4463	14.95
25°	0.5735	16.35	0.4633	15.9
35°	0.4562	12.60	0.4259	15.0
45°	0.5315	13.30	0.5348	19.7
50°	—	—	0.8622	33.35

Der Gehalt der Lösungen an Na_2SnO_3 findet sich in folgender Tabelle:

Tabelle 5a.

Löslichkeitsbestimmungen von I $Na_2Sn(OH)_6$ und II $Na_2Sn(OH)_6 . H_2O$.

°	100 g der Lösungen enthalten Na_2SnO_3 in g	
	bei Anwendung von I	bei Anwendung von II
— 5°	31.8	32.4
0°	31.5	33.2
21°	30.4	35.4
25°	30.3	36.5
35°	29.4	37.5
45°	26.6	39.2
50°	—	41.1

Das Hydrat ist also bei gewöhnlicher Temperatur nur infolge der ausgeprägten Überschreitungserscheinungen zu erhalten.

Stellt man die erhaltenen Werte graphisch dar (Fig. 1), so sieht man, daß sie sich zu zwei stetigen Kurven zusammenfügen: Die Kurve für das Hydrat steigt stetig; die für das Anhydrid fällt etwa im gleichen Maße. Vielleicht kann man hieraus eine Bestätigung der Formel $Na_2[Sn(OH)_6]$ mit konstitutiv gebundenem Wasser entnehmen; denn eine solche Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur tritt häufig bei wasserfrei kristallisierenden Salzen auf, die Hydrate mit positivem Löslichkeitstemperaturkoeffizienten zu bilden vermögen wie Soda, Natriumsulfat, Nickelojodat[1]), Bariumazetat.[1]) Es ist diese Tatsache leicht durch die Verschiebung des in der Lösung sich stets einstellenden Gleichgewichtes zwischen

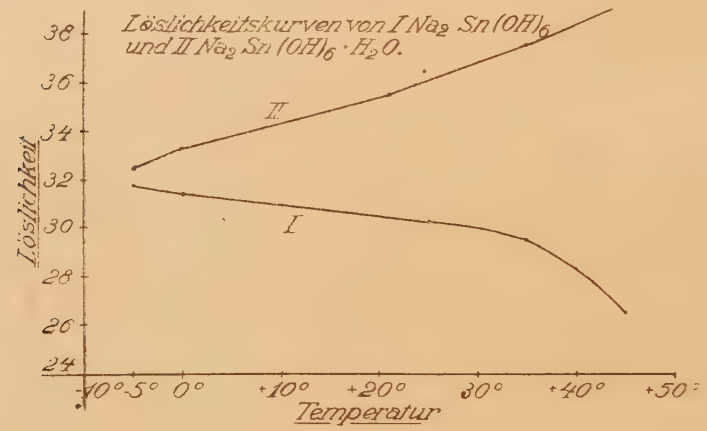

Fig. 1.

Hydrat und Anhydrid nach der Seite der Entwässerung bei Temperaturerhöhung zu erklären. Die solchen Substanzen eigene, von der Thermochemie geforderte positive Lösungswärme ist leicht als Reaktionswärme zu deuten und kann als Stütze dieser Anschauung betrachtet werden.[2])

Die Lösungen des Hydrates lassen sich auch in frischem Zustande kaum klar erhalten und zeigen eine sehr viel stärkere, scheinbar kolloide und sich langsam absetzende Trübung. Schon bei dem trockenen Salz vermag wahrscheinlich das Kristallwasser bei längerer Lagerung Hydrolyse zu bewirken, was bei dem Anhydrid nicht

[1]) Aus Findlay, Einführung in die Phasenlehre. Bredigs Handbuch d. angew. phys. Chemie.

[2]) Jede andere chemische Reaktion (Hydrolyse, Polymorphie ...). kann den gleichen Effekt haben.

möglich wäre. Jedenfalls sieht man, daß der Umwandlungspunkt nicht unter — 5° liegt. Daß es trotzdem möglich war, die Löslichkeit des Salzes $Na_2Sn(OH)_6 . H_2O$ bis + 50° zu verfolgen, beweist die relative Beständigkeit dieses Salzes.

Unter dem Mikroskop war eine Umwandlung nicht deutlich zu erkennen. Versuche auf dilatometrischem Wege, den Umwandlungspunkt zu finden, lieferten wegen der stark ausgeprägten Überschreitungserscheinungen keine eindeutigen Ergebnisse, obwohl das Dilatometer durch kryohydratische Gemische im Dewargefäß auf verschiedenen tiefen Temperaturen (bis — 10.3°) während mindestens 6—8 Stunden konstant gehalten wurden.

Auch ist denkbar, daß die Umwandlung nur von geringer Volumänderung begleitet ist, oder daß sie sehr langsam verläuft. Wurde zur Erhöhung der Geschwindigkeit durch Vergrößerung des Abstandes vom Umwandlungspunkte stark abgekühlt, so trat stets die rasch verlaufende und von starker Kontraktion begleitete Umwandlung in das später näher untersuchte Hydrat $Na_2Sn(OH)_6 . 18H_2O$ ein. Auch die genaue Bestimmung der Umwandlungstemperatur dieses Hydrates in das Anhydrid scheiterte vor allem an der Unmöglichkeit, eine Temperatur von + 2° längere Zeit festzuhalten, da die unter 0° so gut anwendbare Methode durch kryohydratische Mischungen hier naturgemäß versagt. Auch die Verwendung von Benzol zu eutektischen Gemischen und das Durchleiten von vorgekühlter Kohlensäure durch Äther gestatteten so wenig wie das Zufließenlassen von Eiswasser zu dem Kühlwasser, die Temperatur mit genügender Genauigkeit konstant zu halten. Immerhin scheint aus den Beobachtungen hervorzugehen, daß bei + 2° und darüber noch Umwandlung in das Anhydrid, bei + 1° in das Hydrat stattfindet. Zum mindesten ist deutlich, daß bei 1° und 2° die Umwandlung sehr langsam erfolgt, der Umwandlungspunkt also sehr nahe ist.

Weiterhin wurde der Versuch gemacht, die Lage des Umwandlungspunktes durch thermische Analyse zu bestimmen. Diese wurde einfach durch Ablesen eines in zehntel Grade geteilten Thermometers in gleichen Zeitabständen ($^1/_4$, $^1/_2$ oder 1 Minute) in einem besonders weiten Reagenzglase ausgeführt, das durch einen doppelt durchbohrten (für Thermometer und Rührerführung) Gummistopfen verschlossen war. Als Kühlvorrichtung wurde eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz im Dewargefäß benutzt. Bei Anwendung von 14.24 g Stannat (Anhydrid) mit 10.1 ccm Wasser

wurde nach gleichmäßigem Absinken der Temperatur bis -12.4^0 ein geringer Anstieg bis -10.7^0 beobachtet, wobei die ganze Masse erstarrte, und dann ein plötzlicher rascher Anstieg bis $+0.7^0$, wo für kurze Zeit Konstanz erreicht wurde, die wieder einem gleichmäßigen Temperaturabfall Platz machte (Kurve I, Fig. 2). Die Erscheinung dürfte so zu deuten sein, daß nach gleichmäßiger Kühlung der mit festem Salz in Berührung befindlichen Flüssigkeit bei geringer Unterkühlung Abscheidung von Eiskristallen einsetzte, wodurch Erwärmung bis zur eutektischen Temperatur von etwa -10.7^0

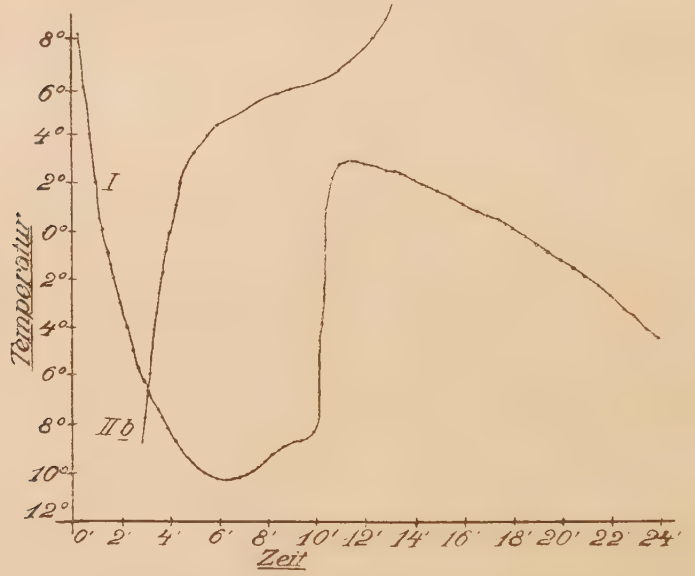

Fig. 2.
Abkühlungskurve des Gemisches H_2O-$Na_2Sn(OH)_6$.

eintrat. Plötzlich fand nun eine Umwandlung in ein sehr viel höheres Hydrat statt, was eine Erwärmung bis zur Umwandlungstemperatur von $+0.7^0$ zur Folge hatte.

Diese Temperatur wurde bei zweimaliger Wiederholung genau wieder erreicht, während die Umwandlung bei verschiedenen Temperaturen vor der Erreichung des eutektischen Punktes von Eis und $Na_2Sn(OH)_6$ einsetzte. Bei zwei Versuchen mit unbestimmtem Mischungsverhältnis von Wasser und Stannat ergab sich, ohne daß Umwandlung eintrat, der ungefähr gleiche eutektische Punkt in der Nähe von -11^0 (Fig. 3).

Seine Beobachtung bei der Erwärmung wurde durch das Eintreten der Umwandlung vereitelt. Als bei einem weiteren Versuche von einer Mischung von Anhydrid und Einhydrat ausgegangen wurde,

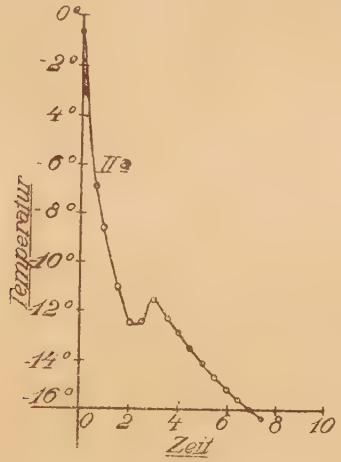

Fig. 3.
Der eutektische Punkt von H_2O-$Na_2Sn(OH)_6$.

ergab sich ein eutektischer Punkt bei -7^0, der sich auch bei der Erwärmungskurve bestätigte (Fig. 4). Da hierbei ein Ansteigen der

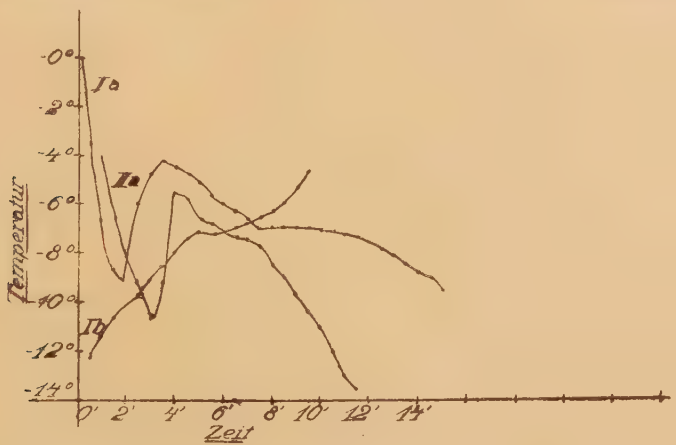

Fig. 4.
Der eutektische Punkt von H_2O-$Na_2Sn(OH)_6 . H_2O$.

Temperatur bis weit über die eutektische (infolge der Erwärmung bei der Eisabscheidung aus der unterkühlten Lösung) zu beobachten war, muß das im Überschuß anwesende Salz vorher mit einer Lösung

im Gleichgewicht gewesen sein, die einen höheren Erstarrungs- (Eisabscheidungs-)punkt hat als das Eutektikum, d. h. die Lösung war nicht so salzreich wie dieses. Da aber die Lösung bei dieser niederen Temperatur sicher auch gesättigt war, ist also das Salz mit abnehmender Temperatur weniger löslich: Es kann sich nicht um das Anhydrid, sondern nur um das Hydrat gehandelt haben. Überdies ist die Lage des eutektischen Punktes eine ganz andere. Also hat die Umwandlung in das Hydrat stattgefunden, der Umwandlungspunkt ist unterschritten worden. Direkt, d. h. an einer Temperaturhaltezeit, war eine Umwandlung nicht zu beobachten. Die höhere Lage des Eutektikums deutet auch auf geringere Löslichkeit, auf die Beständigkeit des Hydrates. Bei den oben gegebenen Kurven für das Anhydrid bleibt auch die Temperatur nach dem Eintreten der Abscheidung unterhalb der eutektischen, solange die Umwandlung in das höhere Hydrat ausbleibt.

Insgesamt sieht man, daß eine Umwandlung des $Na_2Sn(OH)_6$ in das $Na_2Sn(OH)_6 . H_2O$ und umgekehrt schwer zu beobachten ist. Man möchte versucht sein, dies auf eine konstitutionelle Verschiedenheit (etwa $Na_2Sn(OH)_6$ und $Na_2SnO_3 . 4H_2O$) zurückzuführen. Obwohl schon der Umstand, daß man beide Salze aus den gleichen Lösungen erhält, und daß das Entwässern des Hydrates über das Salz $Na_2Sn(OH)_6$ führt, gegen einen Erfolg spricht, wurde doch versucht, eine Verschiedenheit der Normallösungen durch Messen der Wasserstoffionenkonzentration festzustellen. Wie zu erwarten war, erwiesen sich die beiden Lösungen als identisch. Beim Auflösen jedes einzelnen Salzes bildet sich vermutlich in der Lösung sofort das Gleichgewicht mit den Molekülen der anderen Modifikation (vgl. S. 14). Die Wasserstoffionenkonzentration wurde an dem Potential der Lösungen gegen eine Wasserstoffelektrode nach der Anordnung von L. Michaelis [1]) unter Verwendung eines Wheatstoneschen Meßdrahtes gemessen. Die Längen der Meßdrahtstücke, von deren Enden die zur Kompensierung der gemessenen elektromotorischen Kräfte erforderlichen Potentialdifferenzen abgenommen wurden, waren für das Westonelement 49.75 cm, für die Kette aus der gesättigten Kalomelelektrode und der Wasserstoffelektrode in der Normallösung von $Na_2Sn(OH)_6$ bzw. $Na_2Sn(OH)_6 . H_2O$ 46.8 bzw. 46.7 cm bei 17—18° C. Die beiden letzten Längen sind Mittelwerte von je drei bis zur endgültigen Einstellung (zwei Tage lang) beobachteten Elektroden.

[1]) Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1914.

Hieraus berechnen sich übereinstimmend mit den später anzuführenden Messungen die innerhalb der Fehlergrenzen gleichen Werte der elektromotorischen Kraft zu 0.958 bzw. 0.962_3 Volt, des p_H[1]) zu 12.30_6 bzw. 12.34_7 und der Wasserstoffionenkonzentration zu $49.8 \cdot 10^{-14}$ bzw. $45.8 \cdot 10^{-14}$.

Um die Zusammensetzung des schon mehrfach erwähnten wasserreichen Hydrates kennen zu lernen, wurden gesättigte Lösungen von Natriumstannat stark gekühlt (in Eis-Kochsalzgemischen) und mit Kristallen des Hydrates geimpft, die aus Lösungen mit überschüssigem Stannat erhalten worden waren. Es schieden sich stets reichliche Mengen von Kristallen ab, die im eisgekühlten Trichter über eine Siebplatte filtriert und scharf abgesaugt wurden. Der Kristallbrei wurde in ein Wägegläschen gebracht, gewogen und mit n/10-H_2SO_4 titriert, ein anderer Teil im Schiffchen gewogen und im Verbrennungsrohr geglüht, das entweichende Wasser wie gewöhnlich im $CaCl_2$-Rohr aufgefangen und gewogen. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 6.

Analyse von $Na_2Sn(OH)_6 \cdot 18\,H_2O$.

Angewandt g	ccm n/10 H_2SO_4	gef. H_2O
2.1750	74.3	—
0.6874	—	0.4334 g

Vergleichstabelle 6a.

Gefunden		Berechnet für $Na_2Sn(OH)_6$ 18 H_2O	17 H_2O
Na_2O	10.59 %	10.49 %	10.82 %
H_2O	63.06 %	64.01 %	62.87 %

Ich halte es für wahrscheinlicher, daß das Salz $Na_2Sn(OH)_6 . 18\,H_2O$ vorliegt, da das zu den Zahlen der Koordinationslehre besser stimmt.

Es ist dieses Hydrat, wie aus der Erwärmungskurve in Fig. 2 ersichtlich, höchstens bis $+ 3^0$ beständig, bei welcher Temperatur es in seinem Kristallwasser schmilzt. Da bei dieser Temperatur in 100 g Lösung des Anhydrids etwa nur 32 g Na_2SnO_3 enthalten sein können, das $Na_2Sn(OH)_6 . 18\,H_2O$ aber 36 g Na_2SnO_3 enthält, muß eine geringe Abscheidung des Anhydrids erfolgen, was auch beobachtet wurde. Darauf ist jedenfalls der zu geringe Wassergehalt und etwas zu hohe Natrongehalt zurückzuführen.

[1]) p_H ist der negative Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration ([H·]).

Bemerkenswert für die thermische Analyse ist, daß das durch die bei der Umwandlung frei werdende Reaktionswärme erreichte Temperaturmaximum unter den verschiedensten Bedingungen (verschiedenes Temperaturgefälle nach dem Bade hin, verschiedenes Einsetzen der Umwandlung) doch stets das gleiche, nämlich $+0.7^0$, war. Wahrscheinlich ist diese Temperatur der wahre Umwandlungspunkt, während die um 2^0 höhere unscharfe Schmelztemperatur wohl nur als Überschreitungserscheinung zu betrachten ist. Das Salz $Na_2Sn(OH)_6 . H_2O$ ist bei allen Temperaturen metastabil.

Acht-, Neun- und Zehnhydrate von Na_2SnO_3, wie sie auch in der Literatur[1]) angegeben werden, konnten nicht erhalten werden.

Um die Stärke der hydrolytischen Dissoziation des Natriumstannates in wäßriger Lösung kennen zu lernen, wurde das Potential einer Wasserstoffelektrode gegenüber Stannatlösungen wie oben festgestellt.

Die Stannatlösung I war hergestellt aus 6.1336 g Stannat durch Auflösen in 50 ccm Wasser. Das Stannat enthielt 23.3% Na_2O, so daß die Lösung 0.92 normal sein mußte, wovon ich mich durch Titration überzeugte. 1 ccm entsprach 9.2 cm n/10-Schwefelsäure. Die Lösungen II, III und IV wurden aus I durch Verdünnen auf das 10, 100 und 1000fache hergestellt, waren also 0.092, 0.0092 und 0.00092 normal. Die Längen (b) der Meßdrahtstücke, an deren Enden die gleiche elektromotorische Kraft war wie an den Polen der Kette aus der untersuchten Wasserstoffelektrode und der gesättigten Kalomelelektrode, sind in folgender Tabelle mit den Meßdrahtlängen (a), an deren Enden die Potentialdifferenz des Normalkadmiumelementes (1.0187 Volt) war, und mit den daraus berechneten elektromotorischen Kräften, p_H und $[H^\cdot]$ zusammengestellt. Die für die Wasserstoffketten angegebenen Werte sind Mittelwerte der an je drei Wasserstoffelektroden bis zur praktischen Konstanz gemachten Beobachtungen. Bei den Lösungen I bis III war — am stärksten bei I — ein 2—3 Tage lang anhaltendes Steigen der elektromotorischen Kraft zu beobachten.

Tabelle 7.

Messung der $[H^\cdot]$ von Natriumstannatlösungen.

Lösung Nr.	Temp.	a in cm	b in cm	EMK. in Volt	p_H	$[H^\cdot]$
I	19°	48.9	45.8	0.953	12.26	$5.0 . 10^{-13}$
II	17°	49.6	44.9	0.922	11.67	$2.13 . 10^{-12}$
III	16°	49.5	43.7	0.897	11.25	$5.6 . 10^{-12}$
IV	18°	51.5	42.6	0.843	10.28	$5.25 . 10^{-11}$

[1]) Gmelin-Kraut, IV, 1, 360.

In folgender Fig. 5 sind die Werte des p_H in ihrer Abhängigkeit vom negativen Logarithmus der Normalitäten graphisch dargestellt. Die gestrichelte Kurve gibt die von L. Michaelis[1]) mitgeteilten Werte des p_H für Natriumhydroxydlösungen der angegebenen Normalitäten. Wahrscheinlich ist der für n/1000 angegebene Wert der Stannatlösung zu niedrig, so daß der Schnittpunkt der beiden Linien nicht weit rechts von n/1000 liegt. Bei diesem Punkte wäre also die Hydrolyse vollständig. Sie ist nicht so stark, wie man bei der Schwäche der Zinnsäure wohl erwartet, wohl aber stärker als bei Soda, für deren Normallösung Michaelis den p_H zu 11 angibt.

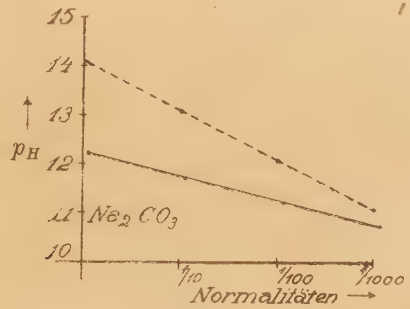

Fig. 5.
Abhängigkeit der [H·] von der Normalität.

Zur Prüfung der Apparatur wurde einmal Normalnatronlauge, das andere Mal die von Michaelis empfohlene Standardazetatlösung in der gleichen Art untersucht, und beidemale eine befriedigende Übereinstimmung mit den von L. Michaelis angegebenen Werten gefunden.

Es sei noch einmal auf die letzte Figur zurückgegriffen, aus der hervorgeht, daß eine normale Stannatlösung die gleiche Alkalität besitzt, wie eine Natronlauge, deren Normalität den negativen Logarithmus 1.70 besitzt, also etwa 0.02 normal ist. Für das Gleichgewicht der H- und OH-Ionen gilt die Beziehung $[H^{\cdot}] \cdot [OH'] = 10^{-14}$, also ist auch bei $^1/_1$ n-Natronlauge die $[OH'] = 1$, d. h. gleich der Normalität. Die elektrolytische Dissoziation ist bereits vollständig, um so mehr natürlich bei größerer Verdünnung. Versteht man unter dem Grad der Hydrolyse das Verhältnis der Anzahl der in freie Säure und freie Base gespaltenen zur Gesamtzahl der Salzmoleküle, so wird man ihn messen durch die Konzentration an freier Säure (bzw. Base),

[1]) l. c. S. 23.

d. h. die Summe von undissoziierter und dissoziierter Säure (Base). Als dissoziierte Säure (Base) wird man bezeichnen die H(OH)-Ionen und die ihnen äquivalente Menge an Säurerest-(Metall-)Ionen, falls nämlich die $[H^{\cdot}]([OH'])$ kleiner ist als die Konzentration an Säurerest-(Metall-)Ionen; umgekehrt wird als freie Säure (Base) zu betrachten sein, was an Säurerest-(Metall-)Ionen vorhanden und die ihnen äquivalente Menge von $H^{\cdot}(OH')$, sofern die $[H^{\cdot}]([OH'])$ die größere ist. Hier würden wir den Grad der Hydrolyse ausdrücken durch den Quotienten aus $^1/_2[OH'] + ^1/_2[NaOH]$ durch $[Sn(OH)_6'']$ $+ [Na_2Sn(OH)_6] + ^1/_2[OH'] + ^1/_2[NaOH]$, worin aber — wie oben nachgewiesen — [NaOH] praktisch $= 0$ ist.

$$[(Sn(OH)_6)''] + [Na_2Sn(OH)_6] + ^1/_2[OH']$$

ist die Konzentration der Stannatlösung, die im Liter ein Äquivalent, also $^1/_2$ Mol enthält. Die $[H^{\cdot}]$ war $3.7 \cdot 10^{-13}$, die $[OH']$ also

$$= \frac{10^{-14}}{3.7 \cdot 10^{-13}} = {}^1/_{37}$$

und ebensogroß die Konzentration an freiem NaOH. Der Hydrolysengrad beträgt also

$$\frac{^1/_2 \cdot {}^1/_{37}}{^1/_2} = 0.027$$

oder fast 3%.

Bei der n/100-Stannatlösung beträgt er bereits

$$^1/_2 \frac{(10^{-14}/5.6 \cdot 10^{-12})}{^1/_{200}} = 0.179 \text{ oder } 17.9\%.$$

oder 17.9%.

Die Abhängigkeit des Hydrolysengrades von der Verdünnung berechnet sich aus den vier Dissoziationsgleichungen für das Salz, die Säure, die Base und das Wasser (von denen die ersten beiden dritten Grades sind, da die Zinnsäure zweibasisch ist, und die beiden anderen zweiten Grades sind) als eine algebraische Gleichung, die — wenn auch selbst höheren Grades — doch zu einer annähernd linearen Beziehung für die Logarithmen führt. Natürlich müssen zur vollständigen Bestimmung der einzelnen Konzentrationen der vier verschiedenen Ionen und der vier undissoziierten Stoffe noch die vier Gleichungen hinzugenommen werden, die aus der Herstellung oder der Analyse hervorgehen:

$$\begin{aligned}
&2[Na_2Sn(OH)_6] + 2[Sn(OH)_6''] + 2[H_2Sn(OH)_6] &&= a,\\
&2[Na_2Sn(OH)_6] + [Na^{\cdot}] + [NaOH] &&= b,\\
&[HOH] + [OH'] + [NaOH] &&= c,\\
&[HOH] + [H^{\cdot}] + 2[H_2Sn(OH)_6] &&= d,
\end{aligned}$$

wobei $[H_2Sn(OH)_6]$ die Gesamtkonzentration an Zinnsäure bedeutet. In unserem Falle, d. h. bei reinen Stannatlösungen, ist $a = b =$ der doppelten molaren Konzentration an Stannat, $c = d =$ der molaren Konzentration der Lösung an Wasser.

Für uns ist nur wesentlich, aus der linearen Beziehung zwischen den Logarithmen von Hydrolysengrad und Konzentration darauf zu schließen, daß die Hydrolyse bei n/3000-Lösungen vollständig ist.

Wäre bei vorstehenden Versuchen die allmähliche Abnahme des Potentials durch aufgenommene Luftkohlensäure wegen der Abnahme der Alkalität verständlich, so muß die beobachtete, über 3 Tage dauernde Zunahme des Potentials gegenüber der konzentrierteren Lösungen auffallen. In der Tat ist nun eine solche Veränderung von vornherein zu erwarten. Wir haben es hier ja mit einem kolloiden Gebilde zu tun, mit der kolloiden Lösung der durch Hydrolyse entstandenen Zinnsäure. Kolloide Gebilde dieser Art (irreversibele Kolloide nach Zsigmondy[1]) sind in einer langsamen, aber stetigen Veränderung begriffen, ihr Dispersitätsgrad nimmt dauernd ab: sie altern, wie man sagt. Wie schon wiederholt bemerkt, muß demzufolge auch die Löslichkeit, die maximale Konzentration an molekular Gelöstem, dauernd verringert werden. Wie jede umkehrbare Reaktion hängt die Hydrolyse, was Geschwindigkeit und Gleichgewicht anbetrifft, nach dem Massenwirkungsgesetze von der Konzentration und damit von der Löslichkeit der Reaktions-(Hydrolysen-)Produkte ab: sie muß dauernd zunehmen. Bei alkalischen Lösungen ist es in unserer sauren Atmosphäre schwer, den Verlauf einwandfrei genau zu verfolgen. Bei den sauren $SnCl_4$-Lösungen ist das wesentlich leichter. Kowalewsky[2]) hat in der Tat an der Zunahme der Leitfähigkeit die zunehmende Hydrolyse nachgewiesen. Er schreibt die für anorganische (wahrscheinlich sogar Ionen-)Reaktionen abnorm langsame Einstellung des Gleichgewichtes dem Vorhandensein sehr geringer Konzentrationen an reagierenden Substanzen (Ionen) zu. Die hier gegebene Darstellung hat den Vorteil, keine besonderen Annahmen zu verlangen, und sie verknüpft die dort gemachten Beobachtungen mit der anderweit bekannten Erscheinung des Alterns der Zinnchloridlösungen: Im Gegensatz zu den frischen Lösungen erhält man aus den älteren Lösungen keine α-, sondern β-Zinnsäure.

---

[1]) l. c. S. 8.

[2]) Inaug.-Dissert. Breslau 1902.

Daß die gleiche Beobachtung für die Stannatlösungen nicht vorliegt, hat zweifelsohne als einzigen Grund die Schwierigkeit, wegen der Luftkohlensäure eindeutige Resultate zu erhalten. Sollte der Versuch ausgeführt werden, die zeitliche Hydrolyse der Stannatlösungen quantitativ zu verfolgen[1]), so würde man wohl am besten die Leitfähigkeit einer Stannatlösung in einem zugeschmolzenen Apparate bestimmen.

Auch in der Veränderung des Adsorptionszustandes kann man den Grund zu der Veränderung der Leitfähigkeit suchen. Nimmt man nämlich an, daß die entstehende Zinnsäure die gleichzeitig entstehende HCl sofort adsorbiert und so einen Adsorptionszustand herstellt, der einer wesentlich höheren Außenkonzentration entsprechen würde, so muß erst allmählich sich das Gleichgewicht einstellen, und im gleichen Maße muß die HCl-Konzentration der Außenlösung wachsen. Eine Adsorption des Zinntetrachlorids hönnte durch ihren Ausgleich mit der Außenlösung sogar eine tatsächliche allmähliche Verschiebung des hydrolytischen Gleichgewichtes bewirken. Daß bei den Mecklenburgschen Fällungen[2]) der Zinnsäurelösungen durch Natriumsulfat (die Versuche erstrecken sich über einen Zeitraum von 2 Monaten) eine Primärveränderung[3]) nicht deutlich zum Ausdruck kam, braucht nicht gegen die zuerst vorgetragene Ansicht zu sprechen, da es sich hier um entstehende, also wohl sehr viel feinteiligere Zinnsäure handelt.

Bei höherer Temperatur muß das Altern rascher erfolgen. Auch Koagulation kann eintreten. Die Abscheidung von SnO_2 beim Erhitzen braucht also nicht notwendig als Folge der vermehrten Hydrolyse aufgefaßt zu werden, wie das bei den Aluminium- und Ferrisalzen geschieht. Keinesfalls handelt es sich um in der Hitze schwerlösliches Stannat; denn der Vorgang ist irreversibel: der Niederschlag löst sich auch bei langem Stehen in der Kälte nicht. Wohl enthält er Na_2O, aber unstöchiometrisch adsorbiert. Metastannate nannte man solche Verbindungen. Bei den Zinntetrachloridlösungen hat Kowalewsky[4]) die Abnahme der Hydrolyse mit steigender Temperatur festgestellt. Für Stannate liegen derartige Beobachtungen nicht vor.

---

[1]) Potentialmessungen sind wegen der langsamen Einstellung hierzu nicht geeignet.

[2]) *Z. anorg. Chem.* **64**, 207f.

[3]) Vgl. die bei der Zinnsäure über Löslichkeit, Adsorption usw. gemachten Ausführungen.

[4]) l. c.

Um das Natriumstannat auf das vermutete Adsorptionsvermögen zu prüfen, wurde folgendermaßen verfahren.

Im Gegensatz zu den analogen Untersuchungen bei den Telluraten, Perjodaten und Antimonaten konnte hier natürlich nicht von der freien Säure ausgegangen werden, deren Veränderlichkeit mit zunehmendem Alter schwerlich hätte eindeutige Resultate zustande kommen lassen. Hier wurden die Versuche in der Art ausgeführt, daß gewogene Mengen Stannat in kleinen, durch Gummistopfen verschlossenen Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas mit je 25 ccm Natronlauge wachsender Konzentration einen Tag lang in der Schüttelmaschine geschüttelt und über Nacht stehen gelassen wurden. Die überstehende klare Lauge wurde mit der Wägepipette abgehoben, gewogen und mit n/10-Schwefelsäure titriert.

In den Laugen (etwa 20 ccm) von weniger als 5facher Normalität hatten sich 1.5 g des eingewogenen Stannats vollständig gelöst, während erst die 6 normale Natronlauge nur geringe Mengen gelöster Zinnsäure bei der Titration erkennen ließ. 5 ccm wurden abgehoben, auf 100 ccm verdünnt und davon 10 ccm titriert mit 31.85 ccm n/10-H_2SO_4, d. h. die Lösung war 6.37 n., während sie vorher 6.29 n war. Der durch einen Goochtiegel filtrierte, mit NH_4NO_3-Lösung gewaschene SnO_2-Niederschlag wog 0.0086 g = 8.6/150 Millimol SnO_2, entsprechend $\frac{2 \cdot 8.6}{150} = 0.11$ Millimol NaOH pro 1 ccm, während die Zunahme nur 6.37 — 6.29 = 0.08 Millimol beträgt. Die geringe Differenz von 0.03 Millimol, entsprechend 0.15 ccm liegt nahe an der Fehlergrenze.

Analoge Resultate ergaben sich bei den weiteren Versuchen mit höherer Konzentration. Um wenigstens qualitativ in dieser Beziehung einen Unterschied zwischen dem Anhydrid und dem Hydrat festzustellen, wurden in der gleichen Art 1.5 g $Na_2Sn(OH)_6$ und 2.1 g $Na_2Sn(OH)_6 \cdot H_2O$ mit je 10 ccm einer Natronlauge geschüttelt, von der 1 ccm auf 100 ccm verdünnt wurde. Zur Neutralisation von 20 ccm wurden 21.2 ccm n/10-H_2SO_4 verbraucht. Die Lauge war also 10.6 n. Die von dem Anhydrid abgehobene Lauge war 10.5 n, die vom Hydrat abgehobene war 10.2 n. Bei letzterem geht also die Abweichung von 0.4 Millimol entsprechend 0.8 ccm bei der Titration doch wesentlich über die Fehlergrenze hinaus. Nach den bei der präparativen Darstellung der beiden Salze gesammelten Erfahrungen, ist zu vermuten, daß dabei das Hydrat in das Anhydrid übergegangen ist, also Wasser abgegeben hat. 2.1 g sind $\frac{2100}{285} = 7.3$ Millimol, geben

also 7.3 . 18 = 132 mg Wasser ab, das Volumen wächst von 10 ccm auf 10.13 ccm, was einer Konzentrationsänderung von 10.6 auf 10.5 n entspricht. Es müssen also außerdem noch (10.5 — 10.2) 10 = 3 Millimol NaOH von den 7.3 Millimol von dem Bodenkörper aufgenommen worden sein, eine Menge, die in Anbetracht der hohen Konzentration und der damit verbundenen Unsicherheit in der Bestimmung zur quantitativen Untersuchung nicht ausreicht.

Freilich ist zu bedenken, ob sich, wenn man vom festen Salz ausgeht, dasselbe Gleichgewicht einstellt, als wenn das Salz erst aus der Lösung auskristallisiert, mit der es sich dann ins Gleichgewicht setzt. Denn im letzteren Falle wird die Adsorption während der ganzen Wachstumsperiode der Kristalle an der jeweiligen, später im Innern liegenden Oberfläche stattfinden, bei dem fertigen Salz aber nur an der Oberfläche, wie etwa ein aus färbender Lösung auskristallisierender Kristall durch und durch, ein fertig in die Lösung hineingelegter nur an der Oberfläche gefärbt sein wird.

Um diese ungünstigen Momente bei der Adsorption der Mutterlauge durch bereits fertiges Stannat auszuschalten, wurde der Versuch gemacht, die Adsorption von Natriumhydroxyd durch erst auskristallisierendes Stannat zu beobachten. Zu diesem Zwecke wurde eine kleine Menge Stannat quantitativ so verarbeitet, wie es wohl früher präparativ zur Reinigung geschah. 15.846 g einer möglichst konzentrierten Stannatlösung wurden im Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas mit 30.239 g sehr starker Natronlauge versetzt, der entstehende Niederschlag absitzen gelassen und die überstehende klare Flüssigkeit mit der Wägepipette abgehoben, gewogen und ebenso wie die beiden Ausgangslösungen mit n/10-H_2SO_4 titriert. Für 0.4640 g der ursprünglichen Natronlauge wurden 37.4 ccm n/10-H_2SO_4 bzw. für 0.3414 g 27.55 ccm, d. h. 80.62 bzw. 80.69 ccm pro 1 g verbraucht. Zur Neutralisation von 0.4498 g und 0.9499 g der Stannatlösung benötigte man 12.35 und 26.00 ccm n/10-H_2SO_4, also beidemal 27.4 ccm für 1 g.

Bei Abscheidung des gesamten gelösten Stannats

$$(15.846 \,.\, 27.4 \text{ mäq} = 15.846 \,.\, 27.4 \,.\, \frac{266.7}{2} = 5.78 \,.\, 10^3 \text{ mg})$$

wäre wegen der Verdünnung der Natronlauge von 30.24 auf (15.85 - 5.78) + 30.24 = 10.07 + 30.24 g eine Abnahme der pro 1 g verbrauchten Kubikzentimeter von 80.4 auf $80.4 \,.\, \frac{30.24}{40.31} = 60.44$ ccm zu erwarten gewesen. Es wurden tatsächlich auf 0.5221 g der über-

stehenden Lauge 31.5 ccm, d. h. pro 1 g 60.3 ccm verbraucht. Eine Abscheidung von SnO_2 war bei der Titration nicht zu beobachten. Es war somit bewiesen, daß aus einer $\frac{6.03 \cdot 40}{10} = 24.12\%$igen = 7fach normalen Natronlauge $Na_2Sn(OH)_6$ sich vollständig und ohne Überschuß an Alkali abscheidet.

2. Das Lithiumstannat.

Die Herstellung des Lithiumstannates war noch wesentlich einfacher, als die des Natriumstannates. Eine möglichst konzentrierte, von Karbonat durch Filtrieren über Asbest befreite Lithiumhydroxydlösung wurde so lange mit Zinntetrachloridlösung versetzt, wie der zuerst ausfallende gallertige Niederschlag von SnO_2 sich rasch wieder löste, um einem kristallinen, sich rasch völlig absetzenden Platz zu machen. Dann wurde filtriert, teils über Asbest, der zwischen zwei Siebplatten lag, teils über gehärtete Filter (am besten einfach über eine feinporige Siebplatte), mit Alkohol bis zur neutralen Reaktion gewaschen und mit Äther getrocknet. Der Umstand, daß Lithiumchlorid in Alkohol löslich ist, ist außerordentlich günstig, weil nur deshalb Zinntetrachlorid angewandt werden konnte. Längere Zeit gewaschene, gefällte Zinnsäure löst sich in der verhältnismäßig schwachen Lithiumlauge sehr schlecht.

Ein unter Kühlung wie oben hergestelltes Stannat zeigte den in Tabelle 8 unter I angeführten Analysendaten zufolge die in Tabelle 8a unter I angeführte Zusammensetzung.

Tabelle 8.

Analysendaten des Li-Stannats.

Salz Nr.	Angewandte g	ccm n/10 SO_4H_2	g Sn (elektrol.)
I	0.2422	18.0	0.1039
II	0.2070	18.3	0.1027

Die ziemlich großen, gut ausgebildeten Kristalle zeigten unter dem Mikroskop etwa Amphibolhabitus und waren stark doppelbrechend mit schiefer Auslöschung. War das Salz bei hoher Temperatur hergestellt worden (Salz II), so ergab die Analyse (Tab. 8) die in Tabelle 8a unter II angeführten Resultate.

Tabelle 8a.

Salz		% Li_2O	% SnO_2	% H_2O	
	Nr. I	11.10	54.47	34.43	aus Differenz
	Nr. II	13.01	62.99	24.00	berechnet
berechnet	$Li_2Sn(OH)_6$	12.74	64.24	23.02	
berechnet	$Li_2Sn(OH)_6 . H_2O$	11.83	59.67	28.51	
berechnet	$Li_2Sn(OH)_6 . 2H_2O$	11.05	55.69	33.26	

Die mikroskopische Untersuchung ließ sechsseitig umgrenzte Täfelchen mit nur in schräger Lage deutlicher, schwacher Doppelbrechung erkennen, die gleichen Formen wie bei $Na_2Sn(OH)_6$.

Stimmt die Formel des $Li_2Sn(OH)_6 . 2H_2O$ auf das erste dargestellte Salz, so kommt wohl für das zweite nur die Formel $Li_2Sn(OH)_6$ in Betracht. Es war das letztere Salz nicht ganz karbonatfrei, worauf der Überschuß an Li_2O und das Defizit an SnO_2 zurückzuführen ist.

Ein kalt gefälltes Lithiumstannat (Tabelle 9, I) wurde mit seiner Lösung aufgekocht, filtriert, gewaschen und getrocknet und zeigte dann (II) 12.5% Li_2O. Dieses Salz hatte nach zweitägigem Stehen unter der Lauge (III) wieder 11.4%, nach fünftägigem Stehen (IV) 11.1% Li_2O. Analysendaten:

Tabelle 9.

Titration von Li-Stannat.

Nr.	Angewandte g	ccm n/10 H_2SO_4	% Li_2O
I	0.3565	26.5	11.1
II	0.1411	11.8	12.3
III	0.2027	15.5	11.43
IV	0.4039	30.0	11.1

Setzt man zu konzentrierter Lithionlauge allmählich wachsende Mengen Zinntetrachloridlösungen, so löst sich die zuerst ausfallende, flockige Zinnsäure rasch wieder auf, und man kann eine ziemlich zinnreiche klare Lösung bekommen. Läßt man nun langsam im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd eindunsten, so erhält man verhältnismäßig große, harte, rosettenartig aufgebaute, doppelbrechende Kristallaggregate mit 12.4% Li_2O (0.0887 g verbrauchten 7.63 ccm n/10-H_2SO_4), während beim Kratzen an den Wänden des Gefäßes sofort eine reichliche Fällung des Stannats mit 11.1% Li_2O zustande kommt. Nach alledem hat man es also mit dem bei niederer Temperatur beständigen $Li_2Sn(OH)_6 . 2H_2O$ und dem bei höherer

Temperatur beständigen $Li_2Sn(OH)_6$ zu tun, die sich leicht ineinander umwandeln. Infolge von Überschreitungserscheinungen kann das letztere Salz auch bei niederer Temperatur erhalten werden. Trotzdem konnte die Umwandlungstemperatur nicht auf dilatometrischem Wege gefunden werden.

Ein mit wenig Wasser zu einem Brei verrührtes Gemisch der beiden Salze ließ an der starken Volumzunahme eine Umwandlung erkennen, die aber weder durch längere Kühlung mit Eis, noch durch längere Erwärmung auf 50° oder kurzes Erwärmen auf 100° rückgängig gemacht werden konnte, ein Zeichen, daß wohl das $Li_2Sn(OH)_6$ vollständig in das $Li_2Sn(OH)_6 . 2H_2O$ übergegangen war und zo infolge der Abwesenheit der dritten Phase (Kristallkeime) die Rückumwandlung nicht eintreten konnte.

Auch die Löslichkeitsbestimmungen lieferten kein eindeutiges Resultat. Sie wurden in der gleichen Art wie beim Natriumstannat ausgeführt. Geeignete Mengen der klaren, gesättigten Lösung wurden zum Teil mit der Wägepipette, zum Teil (um größere Mengen zur Verwendung bringen zu können) mit einer gewöhnlichen Pipette abgehoben und im letzteren Falle in ein Wägeglas gegeben. Nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse:

Tabelle 10.

Löslichkeit von $Li_2Sn(OH)_6$ I und $Li_2Sn(OH)_6 . 2H_2O$ II.

Temperatur	I			II		
	g Lösung	ccm H_2SO_4	% Li_2SnO_3	g Lösung	ccm H_2SO_4	% Li_2SnO_3
28°	1.8355	6.4	3.14	1.9150	4.4	2.08
40°	2.9149	10.5	3.25	4.2102	9.4	2.02
61°	3.2188	13.05	3.66	2.5188	7.2	2.58
80°	3.6688	17.7	4.36	4.1629	13.8	2.99

Auch bei 100° wurde versucht, eine Bestimmung im siedenden Wasserbade auszuführen. Die Schwierigkeiten sind indes natürlich groß und die erhaltenen Resultate von 3.44 und 2.64% sind durchaus unwahrscheinlich. In der folgenden Figur ist die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur graphisch dargestellt.

Wie man sieht, fügen sich die Werte für $Li_2Sn(OH)_6$, schlechter die für $Li_2Sn(OH)_6 . 2H_2O$ zu einer einheitlichen Kurve zusammen, so daß gar nicht zu erkennen ist, wo der Umwandlungspunkt liegt. Aus diesen Versuchen scheint sich zu ergeben, daß das Hydrat in dem ganzen Gebiet beständig ist. Wie aus den Vorversuchen zu

entnehmen und von vornherein zu erwarten ist, wird hingegen bei höherer Temperatur das wasserärmere Salz das beständigere, also das schwerer lösliche sein.

Analog wie vom Natriumstannat wird man auch vom Lithiumstannat erwarten, daß seine Lösungen alkalisch reagieren. Entsprechend der wesentlich geringeren Alkalität des Lithiumhydroxyds muß die Hydrolyse hier noch eine größere Rolle spielen. Auch die von derHydroxylionenkonzentration abhängigen kolloidchemischen Wirkungen werden in geringerem Maße zutage treten.

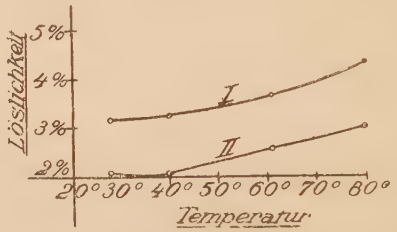

Fig. 6.

Löslichkeitskurve von $Li_2Sn(OH)_6$ I und $Li_2Sn(OH)_6 . 2 H_2O$ II.

Die Entstehung des Lithiumstannates muß durch seine Schwerlöslichkeit begünstigt werden.

Zur Untersuchung etwaiger adsorptiver Eigenschaften wurden gewogene Mengen der konzentrierten Lauge mit steigenden Mengen Wasser vermischt, mit je etwa 1 g Lithiumstannathydrat in durch Gummistopfen verschlossenen Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas einen Tag lang geschüttelt und die überstehende, klare Lösung am nächsten Tage titriert. Abgehoben und gewogen wurden die Lösungen mit der Wägepipette. Die verwendete Lithionlauge enthielt drei Bestimmungen zufolge: 4.23, 4.24 und 4.24; im Mittel also 4.24 Millimol LiOH im Gramm (0.8744 g brauchten 37.0 ccm, 0.4944 g 20.95 ccm und 0.5727 g Lauge 24.3 ccm n/10-H_2SO_4). Zu je 1 g $Li_2Sn(OH)_6$ wurden verschiedene Mengen von dieser Lauge und von Wasser zugesetzt, die Mischung im Schüttelapparat einen Tag lang geschüttelt und am nächsten Tage die klare Lösung titriert. Die Zahlenwerte finden sich in Tabelle 11.

Wie man sieht, war Adsorption nicht festzustellen. Es mag hieran der Umstand schuld sein, daß festes Stannat genommen werden mußte, da die Löslichkeit nicht groß genug ist, um eine Fällung mit Lauge vorzunehmen.

Tabelle 11.

Adsorptionsversuch mit LiOH und $Li_2Sn(OH)_6$.

Nr.	Eingewogen Lauge g	Eingewogen Wasser g	Berechnet mmol LiOH pro 1 g	Zur Titration Lauge g	ccm n/10 H_2SO_4	Gef. mmol LiOH pro 1 g
I	16.77	—	4.24	0.5326	22.50	4.23
II	13.391	2.975	3.47	0.6082	21.15	3.48
III	10.057	6.0425	2.65	0.6055	18.10	2.66

3. Kaliumstannat.

Der zur Darstellung von Kaliumstannat eingeschlagene Weg war der gleiche wie beim Natriumstannat.

Es wurden die Zinntetrachloridlösungen erst ungefähr neutralisiert unter Zusatz von Methylorange, dann in kleineren Portionen durch einen möglichst großen Büchnertrichter unter Druck filtriert, wiederholt gut in Wasser suspendiert und schließlich scharf abgesaugt, bis der entstandene SnO_2-Kuchen Trockenrisse zeigte. Dann wurde im Kolben von Jenaer Glas das doppelte der berechneten Menge festes Kaliumhydroxyd (möglichst fein zerstoßen) zugesetzt, worauf sich die ganze Masse wieder zu einer klaren Lösung verflüssigte, aus der auf weiteren Alkalizusatz sich reichliche Mengen von Kaliumstannat abschieden. Es wurde hiervon über eine feinporige Siebplatte abgesaugt, mit Alkohol alkalifrei gewaschen und mit Äther getrocknet. Ohne daß nähere Bedingungen zu erkennen waren, wurden auf diesem Wege drei verschiedene Hydrate erhalten.

Das erste Mal erstarrte die ganze Masse zu einem Brei, der — wie der mikroskopische Befund ergab — aus einem Filzwerk äußerst dünner plattiger Nädelchen bestand, die größtenteils sphärolithisch zusammengelagert waren. Das Salz wurde mit n/10-H_2SO_4 titriert und zeigte folgende Zusammensetzung.

Tabelle 12.

$K_2Sn(OH)_6 . 2\,H_2O$.

Angewandte g	ccm n/10 H_2SO_4	% K_2O gefunden	% K_2O berechnet
0.2800	16.90	28.4	28.12
0.2536	15.35	28.5	
0.3552	21.30	28.3	

Aus sehr starker Kalilauge kristallisiert in großen doppelbrechenden Rhomboedern ein Salz, dessen Titration ergab, daß es sich um das bekannte Kaliumstannat $K_2Sn(OH)_6$ handelte.

Tabelle 13.

$K_2Sn(OH)_6$.

Angewandt g	ccm n/10 H_2SO_4	% K_2O gefunden	% K_2O berechnet
0.5200	34.9	31.61	31.51

Bei einer Wiederholung der Darstellung wurde schließlich ein wieder anderes, in derben Kristallen sich abscheidendes Salz erhalten, das auch nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsikkator folgende Zusammensetzung zeigte:

Tabelle 14.

$K_2Sn(OH)_6 . H_2O$.

Angewandt g	ccm n/10 H_2SO_4	% K_2O gefunden	% K_2O berechnet
0.3828	24.20	29.77	29.75
0.3316	21.05	29.90	

Um die Differenz von $K_2Sn(OH)_6 . H_2O$ und $K_2Sn(OH)_6 . 2H_2O$ hervorzutun, wurde in der gleichen Weise wie beim Natrium eine Löslichkeitsbestimmung bei 28° angesetzt.

Tabelle 15.

Löslichkeit von I $K_2Sn(OH)_6 . H_2O$ und II $K_2Sn(OH)_6 . 2H_2O$.

Salz	Angewandte g Lösung	ccm n/10 H_2SO_3	% $K_2Sn(OH)_6$
I	0.7870	26.75	50.7
II	0.5895	20.70	52.4

Diese Verschiedenheit zeigt ebenso wie der Kristallbefund, daß es sich nicht um dasselbe Salz handelt.

Wenn auch Belucci und Paravano[1]) nur das Salz $K_2Sn(OH)_6$ erhielten, so zeigten vorstehende Untersuchungen deutlich, daß auch hier verschiedene Hydrate zu erhalten sind, deren Existenzbedingungen noch nicht geklärt sind.

Die Lösungen des Kaliumstannates gleichen denen des Natriumstannates. Die Hydrolyse ist gleichfalls sehr stark, die Lösungen reagieren stark alkalisch. Die Löslichkeit ist noch weit größer als die des Natriumsalzes, die zur Fällung erforderliche Hydroxydkonzentration entsprechend höher.

[1]) l. c.

Bei der überaus starken Löslichkeit des Kaliumstannates erschien es von vornherein aussichtslos, eine Adsorption einwandfrei nachzuweisen, weshalb der Versuch nicht unternommen wurde.

4. Das Bariumstannat.

Es wurde auch ein Bariumstannat hergestellt und seine Brauchbarkeit zur Untersuchung adsorptiver Eigenschaften geprüft. Nachdem Moberg[1]) angegeben hatte, ein Salz $BaSnO_3 . 6H_2O$ gefunden zu haben, und Ditte[2]) ein solches von der Formel $SnO_2 . 2BaO . 10H_2O$, haben Belucci und Paravano[3]) angegeben, daß dem Salze die Formel $BaSn(OH)_6 . 4H_2O$ zugehöre. Sämtliche Autoren haben zur Darstellung Kaliumstannat und Bariumchlorid verwendet. Ich benutzte Natriumstannat und Chlorbarium. Der zuerst ausfallende Niederschlag ist sehr voluminös und wird erst nach längerem Digerieren auf dem siedenden Wasserbade fein kristallinisch, ein Beweis für seine große Schwerlöslichkeit. Bei starker Vergrößerung erkennt man, daß er aus feinen Nädelchen besteht. Obgleich durchaus homogen aussehend, erwies sich das Salz auch nach anhaltendem Waschen als nicht unwesentlich chlorhaltig. Es erscheint fraglich, ob sich überhaupt auf diesem Wege ein reines Salz erhalten läßt. Die gleiche Verunreinigung zeigte ein aus $Ba(OH)_2$ und $SnCl_4$ hergestelltes Salz. Interessant ist, daß die primär ausfallende Zinnsäure sich mit dem verhältnismäßig schwachen Bariumhydroxyd umzusetzen vermag. Zuverlässiger ist sicher die auch von Ditte benutzte Methode zur Darstellung mittels Bariumhydroxyd und Natriumstannat. Bei dem Versuch einer Titration des BaO-Gehaltes mit n/10-HCl ergab sich ein Gehalt an BaO von 33.0% bei gut erkennbarem Umschlagspunkt; indes dauerte die Einstellung sehr lange, und es erschien fraglich, ob die Umsetzung vollständig sei. Für $BaSn(OH)_6 . 4H_2O$ berechnen sich 35.74%; für $BaSn(OH)_6 . 6H_2O$ = 32.87% BaO. Bei dem Versuch, das Barium in salzsaurer Lösung mit Schwefelsäure zu fällen, wurde festgestellt, daß der Niederschlag reichlich SnO_2 enthält. Auch Zusatz von Weinsäure konnte dies nicht hindern. In Anbetracht dieser analytischen Schwierigkeiten, die sich erst durch Fällen des Bariums mit Na_2CO_3, Wiederauflösen in Salzsäure und nochmaliges Fällen mit Schwefelsäure umgehen ließen, wurde das Bariumstannat als ungeeignet erachtet zur Untersuchung von

[1]) Berzelius Jahresberichte **22**, 142.

[2]) *Compt. rend.* **96**, 701.

[3]) *Z. anorg. Chem.* **45**, 159.

Gleichgewichtssystemen. Bei der geringen Löslichkeit des Bariumhydroxyds hätte sich auch kaum eine nennenswerte Adsorption der Base durch das Salz erzielen lassen.

b) Phosphatstannate.

Unter der Bezeichnung „Verbindungen höherer Ordnung zwischen den Oxyden SnO_2 und P_2O_5 bzw. As_2O_5 oder V_2O_5" beschreibt Prandtl[1]) eine Reihe von Substanzen wechselnder Zusammensetzung mit gleichem Aussehen, deren Analysen nur gezwungen zu stöchiometrischen Formeln passen. Es lag der Gedanke nahe, daß es sich hier um Stoffe handele, deren Zusammensetzung mit der der Mutterlaugen stetig variiere. Ich begnügte mich damit, dies für die Phosphorverbindungen nachzuweisen.

Prandtl hatte diese Substanzen durch Abscheidung aus den Lösungsgleichgewichten der Oxyde von Natrium, vierwertigem Zinn und fünfwertigem Phosphor erhalten, ausgehend von Natriumstannat und -phosphat oder Stanniphosphat und Natronlauge, zum Teil unter weiterem Zusatz von Natriumstannat. Um die vorhergesagte Abhängigkeit der Zusammensetzung der Salze von den Konzentrationen der Mutterlaugen nachzuweisen, mußten also Lösungen verschiedener Zusammensetzung hergestellt werden, deren Analyse ebenso wie die Analyse der sich abscheidenden Salze auszuführen war. Ob man diese Lösungen herstellte aus den einfachen oxydischen Verbindungen (frischem SnO_2-Gel, Phosphorsäure und Natronlauge) oder Verbindungen von je zweien (Natriumstannat, -phosphat und sogenanntem Stanniphosphat) oder auch sowohl von einfach als auch von binär zusammengesetzten Substanzen, war natürlich gleichgültig, nur war dafür Sorge zu tragen, daß eindeutig die Abscheidung einer einheitlichen Substanz sich beweisen ließ. Bei Vorversuchen ergab sich bereits, daß man genau die gleiche Erscheinung bekommt wie Prandtl beim Vermischen von Natriumstannat- und Natriumphosphatlösungen, wenn man anstelle der stark alkalischen Stannatlösungen einfach Natronlauge anwendet. Der sich dann abscheidende Filz feiner Nädelchen bestand in diesem Falle nur aus dem Trinatriumphosphat, das in der stark alkalischen Lösung viel weniger löslich ist als das ursprünglich angewandte Dinatriumphosphat. Da Prandtl die aus Stannat und Phosphat erhaltenen Produkte nicht untersuchte, sondern nur die durch Auflösen von Stanniphosphat in

[1]) l. c.

Natronlauge hergestellten, lag der Verdacht nahe, daß es sich nur um Gemische des Trinatriumphosphats mit dem sich doch gleichfalls bildenden Natriumstannat handle. Daß der mit Stannat erhaltene Niederschlag auch — wie qualitativ nachgewiesen wurde — Zinn enthielt, war auch verständlich, allein daraus, daß das Phosphat beim Übergang vom sekundären zum tertiären Salz sein Natron nur aus dem Stannat beziehen kann: $2\,Na_2HPO_4 + Na_2Sn(OH)_6 = 2\,Na_3PO_4 + 4\,H_2O + SnO_2$. Nicht Abscheidung von Stannat, sondern von SnO_2 wäre zu befürchten gewesen. Überhaupt wird man wohl zur Vermeidung der durch die Hydrolyse des Stannats und der damit leicht verbundenen SnO_2-Abscheidung hervorgerufenen Unsicherheit am besten in stark alkalischer Lösung arbeiten, welche auch zur Herstellung des Trinatriumphosphats notwendig ist. Letzteres ist bei gewöhnlicher Temperatur in einigermaßen starker Natronlauge praktisch unlöslich. Will man die Adsorption während der Abscheidung der Kristalle erfolgen lassen, so läßt man das Phosphat am einfachsten aus der heißen Lösung auskristallisieren. Es wurde also eine Lösung von Stannat in Natronlauge angewandt, die man erhitzen kann, ohne eine zur SnO_2-Abscheidung führende Hydrolyse befürchten zu müssen. Für die verschiedenen Herstellungen wurde diese Lösung mit der gleichen Natronlauge verdünnt. Zu diesen Lösungen wurde eine etwa gleich normale heiße Lösung des vorher dargestellten Trinatriumphosphats gegeben, so daß eine Abscheidung von Stannat ebenfalls ausgeschlossen sein dürfte.

Bei der Titration von $^1/_2$ ccm ursprünglicher Natronlauge wurden 12.8 ccm n/10-H_2SO_4 verbraucht. Sie war also 2.56 n. Nach der Sättigung mit Stannat wurden für $^1/_2$ ccm der Lösung 19.5 ccm n/10-H_2SO_4 verbraucht. Es waren also pro Kubikzentimeter 2 . 6.7 Milläquivalent = 6.7 Millimol Stannat = 6.7 . 267 = 1786 mg gelöst worden. Es wurden nun in fünf Erlenmeyerkölbchen 12, 9, 6, 3 und 0 ccm der Natronlauge gebracht und entsprechend 1, 4, 7, 10 und 13 ccm Stannatlauge zugesetzt. Zu 30 g des Trinatriumphosphats wurden 6 g Wasser und von der heißen Lösung — es schmilzt das Hydrat des Phosphats in seinem Kristallwasser — etwa gleiche Anteile zu den stannathaltigen Laugen zugesetzt. Beim Erkalten erstarrte fast die ganze Masse zu einem Filzwerk feiner Nädelchen, die keinerlei Inhomogenität erkennen ließen, sondern alle unter dem Mikroskop den gleichen Anblick sehr dünnplattiger, schwach doppelbrechender — infolge ihrer Dünnheit — Nadeln boten. Trotzdem ergab die Analyse einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Stannat.

Der Kristallbrei wurde über einen getrockneten Gooch-Neubauertiegel abgesaugt, die abgelaufene Mutterlauge in trockenen Gefäßen aufgefangen und für sich aufbewahrt, die Kristalle hierauf zuerst mit Natronlauge zur Entfernung der stannathaltigen Lösung, dann mit Alkohol bis zur neutralen Reaktion und schließlich mit Äther trocken gewaschen.

Die Salze wurden zuerst in abgewogenen Mengen mit n/10-H_2SO_4 und Methylorange titriert, aus der salzsauren, angewärmten Lösung mit Schwefelwasserstoff das Zinn als Disulfid gefällt. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde der gelöste Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure vertrieben. Ein Stehenlassen bis zum Verschwinden des Geruches ist nach meinen Erfahrungen gefährlich, weil dann ein Teil des Sulfids in Oxyd übergeht, das sehr viel schlechter ausfällt und hier auch sehr viel Phosphorsäure mitnimmt. Das Sulfid wurde filtriert, mit $NH_4(C_2H_3O_2)$ ausgewaschen, mit dem Filter verascht, geglüht, nach dem Erkalten mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure oxydiert, geglüht und gewogen. Die Phosphorsäure wurde mit Ammoniak und Magnesiamischung als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt, wie üblich im Goochtiegel filtriert und nach dem Glühen als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht.

Zuvor wurde die Analyse des nur mit NaOH gefällten Trinatriumphosphats wie oben angegeben ausgeführt. Zinn war natürlich nicht zu fällen. Die Analysendaten waren folgende:

Tabelle 16.

Analysendaten für $Na_3PO_4 . 10\,H_2O$.

Angewandte g Phosphat	Verbrauchte ccm n/10 H_2SO_4	Gefundene g $Mg_2P_2O_7$
0.5514	31.85	0.1764
0.6178	36.00	0.1984

entsprechend einem Prozentgehalt an:

Tabelle 16a.

Analysenresultate von $Na_3PO_4 . 10\,H_2O$.

		Freies Na_2O	P_2O_5	Demnach gebundenes Na_2O	Als Rest H_2O
Gefunden		17.90	20.36	8.89	52.85
		18.06	20.48	8.94	52.52
Berechnet für	$Na_3PO_4 . 10\,H_2O$	18.01	20.64	9.01	52.34
	$Na_3PO_4 . 12\,H_2O$	16.31	18.68	8.16	56.85

Diese Werte stimmen also mit den für $Na_3PO_4 . 10H_2O$ berechneten recht gut überein, sehr viel weniger mit den für $Na_3PO_4 . 12H_2O$ berechneten. Durch einfaches Glühen ist der Wassergehalt nicht zu bestimmen, da nicht alles Wasser sich entfernen läßt. Wahrscheinlich findet eine teilweise Zersetzung in Pyrophosphat und Hydroxyd statt. Bei einer anderen Darstellung wurden auf 0.2163 g Phosphat bei der Titration 12.70 ccm n/10-H_2SO_4 entsprechend 18.20% Na_2O, auf 0.2868 g Phosphat 16.65 ccm entsprechend 18.00% verbraucht. Für eine dritte Darstellung ergab die Analyse folgende Werte: 0.5473 g bzw. 0.4111 g Phosphat verbrauchten 31.7 bzw. 23.9 ccm n/10-H_2SO_4 entsprechend 17.96 bzw. 18.03% freiem Na_2O. Bei dieser Genauigkeit der Übereinstimmung ist an der Richtigkeit der Analyse nicht zu zweifeln, trotzdem nach den Angaben der Literatur[1]) das Salz $Na_3PO_4 . 12H_2O$ zu erwarten wäre.

Tabelle 17.

Analysen der Stannatphosphate.

Darstellung Nr.	g Substanz	ccm n/10 H_2SO_4	% freies Na_2O	g SnO_2	% SnO_2	g $Mg_2P_2O_7$	% P_2O_5	% gebundenes Na_2O	Rest Wasser %
1	0.9679	56.60	18.13	0.0310	3.20	0.2695	17.77	7.76	53.14
2	1.8606	112.0	18.66	0.1015	5.46	0.5146	17.65	7.70	50.53
3	1.6066	97.2	18.73	0.1201	7.48	0.4286	17.03	7.43	49.33
4	0.9631	58.5	18.84	0.0779	8.09	0.2532	16.77	7.32	48.98
5	1.7077	103.5	18.79	0.1395	8.17	0.4010	16.43	7.17	49.44
Dem P_2O_5-Gehalt entspricht freies Na_2O:		15.51 % 15.40 % 14.86 % 14.63 % 14.34 %		Für das SnO_2 bleiben übrig Na_2O:		2.62 % 3.26 % 3.87 % 4.21 % 4.45 %		Während sich berechnen Na_2O:	1.32 % 2.25 % 3.08 % 3.33 % 3.36 %

Jedenfalls ist das dem SnO_2 entsprechende Na_2O auch vorhanden, es liegt Stannat, nicht freie Zinnsäure vor. Woher der nicht unbeträchtliche Alkaliüberschuß stammt, ist schwer zu sagen. Vielleicht wird auch das Alkali wie das Natriumstannat aufgenommen. Keinesfalls liegt freies SnO_2 oder gar P_2O_5, sondern nur Stannat und Phosphat vor. Es wurde auch noch versucht, freies SnO_2 in den festen Salzen durch Anfärben mit Kongorot nachzuweisen, da dieser Farbstoff von SnO_2 stark adsorbiert wird, einen Farblack bildend, wie dies bei einer Titration von Stannat mit Kongorot beobachtet

[1]) Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie II, 1, 390.

wurde. Im Gegensatz zu der intensiv gefärbten Lösung erwiesen sich die Kristalle unter dem Mikroskop als vollständig farblos.

Bei der Titration war der Farbenumschlag des Methylorange bemerkenswert unscharf, was auf die Anwesenheit der geringen Mengen SnO_2 zurückgeführt wird, die nicht ausfallen, wie bei der Titration in größerer Konzentration. Vielleicht spielt dabei die Anreicherung der Lauge um die kolloidal gelösten Teilchen, die Adsorption, eine Rolle.

Eine zweite Reihe von Analysen hatte das etwa gleiche Ergebnis, nur war der Wassergehalt beträchtlich gesunken. Eine Verwitterung der wasserreichen, asbestfeinen Nädelchen ist ja auch durchaus wahrscheinlich.

Die Mutterlaugen wurden in der Art untersucht, daß etwa 1 g in der Wagepipette gewogen, mit n/10-H_2SO_4 titriert und aus der mit Salzsäure angesäuerten, erwärmten Lösung mit Schwefelwasserstoff das SnS_2 gefällt wurde, das nach Vertreibung des H_2S mit CO_2 filtriert, mit Ammoniumazetatlösung gewaschen, verbrannt, geglüht und — nach Zusatz von Salpetersäure in der Kälte — geglüht wurde. Keine der Lösungen aber enthielt auch nur qualitativ nachweisbare Mengen Phosphorsäure. Die Analysendaten und -Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 18.

Analysen der Mutterlauge.

Nr.	Angewandte g Lauge	ccm n/10 H_2SO_4	% Na_2O	g SnO_2	% SnO_2	Mol P_2O_5 / 2 Mol SnO_2 im Salz
1	1.2612	29.40	7.23	0.0012	0.10	11.8
2	1.2527	31.35	7.76	0.0170	1.36	6.86
3	1.2315	33.62	8.46	0.0396	3.22	4.83
4	1.0175	29.1	9.08	0.0470	4.62	4.40
5	1.0219	31.0	9.41	0.0610	5.97	4.27

Wie man sieht, entspricht dem stetig steigenden Stannatgehalt der Lauge ein stetig zunehmender Stannatgehalt der zuvor untersuchten Phosphate, der sich allerdings bald einem nicht sehr hohen Grenzwerte nähert. Trägt man in ein Koordinatensystem die SnO_2-Gehalte der Laugen als Abszissen ein und die zugehörigen Quotienten aus SnO_2 und P_2O_5 Prozentgehalt der Salze als Ordinaten ein, so erhält man ungefähr eine Kurve von der Form der Adsorptionsisotherme.

Die in der letzten Spalte von Tabelle 18 angeführten Quotienten geben an, wie viel Moleküle Phosphat auf ein Molekül Stannat kommen. Für die von Prandtl dargestellten Salze berechnen sich diese Verbindungsmultipla zu 4.45, 5.57, 5.47, 4.15, Zahlen, die die Deutung der vorliegenden Substanzen als stöchiometrische Verbindungen ebenso unwahrscheinlich machen, wie die für alle gleiche Kristallform, die des gewöhnlichen Trinatriumphosphats.

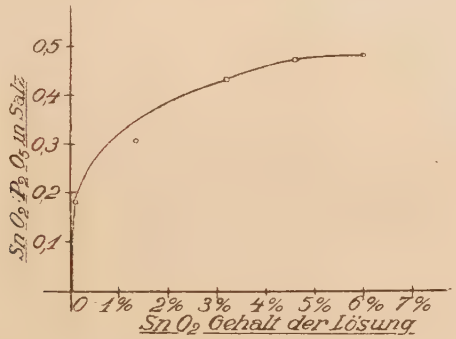

Fig. 7.

Graphische Darstellung der Funktion von Salz- und Laugenzusammensetzung.

Jedenfalls geht aus den Untersuchungen dieser Reihe eindeutig hervor, daß mit wechselnder Konzentration der Lauge an Stannat auch der Zinngehalt der Salze im gleichen Sinne sich verändert. Die Existenz von Verbindungen in stöchiometrischen Verhältnissen ist durchaus unwahrscheinlich, zum mindestens unbeweisbar. Häufig finden sich in der chemischen Literatur Angaben über Verbindungen, die auf ähnlichem Wege erhalten wurden, und deren Analysenresultate nur gezwungen auf die aufgestellte Formel passen. Wechselnde Zusammensetzung bei verschiedenen Herstellungen sind dann meist ebenfalls zu beobachten. An solchen Stellen sollte diese Art der Auffassung als Adsorptions- oder Absorptionsreihen mehr angewandt werden, um die Tatsachen darzustellen. Nicht nur dann muß man auf solche Umstände achten, wenn es sich um deutlich kolloidale Niederschläge[1]) handelt, sondern auch, wenn es sich um kristallisierte Produkte handelt. Solche sind stets dort zu erhalten, wo man einen Bestandteil entfernen oder durch einen anderen ersetzen kann, ohne die optische und sonstige Homogenität des Kristalles zu stören.

[1]) Lüppo Cramer, Kolloidchemie u. Photographie, S. 143.

Am bekanntesten ist diese Erscheinung bei den Zeolithen.[1]) Aber auch sonst findet man in der chemischen Literatur[2]) Angaben dieser Art.

Was die Ursache einer solchen Absorption, d. h. Aufnahme in eine Substanz im Gegensatz zur Adsorption, der Fixierung (Anreicherung) einer Fremdsubstanz an der Oberfläche, ist, darüber kann man im Zweifel sein. Es wäre wohl möglich, daß es sich um feste Lösungen handelte, um die Verteilung einer löslichen Substanz auf die feste und die flüssige Phase. Entgegen der früheren Auffassung besitzen nicht nur isomorphe oder isodimorphe Substanzen die Lösefähigkeit, wie Lehmanns Entdeckung der anormalen Mischkristalle zuerst zeigte.[3]) Man könnte auch versucht sein, diese Absorption in dem Kristall als Adsorption an die vielleicht sehr großen Moleküle einer hochpolymeren Verbindung aufzufassen. Indes beruht doch die Adsorption auf dem Vorhandensein von Grenzflächen, die innerhalb eines Kristalls kaum noch vorhanden sein können. Wie die Untersuchung der Kristallstrukturen nach Laue mit Röntgenstrahlen gezeigt haben, ist das Molekül innerhalb eines Kristalls nicht mehr definiert. Der ganze Kristall ist als Riesenmolekül aufzufassen, in dem nur die einzelnen Atome und Atomgruppen symmetrisch zueinander angeordnet sind.

Auch der Möglichkeit sei gedacht, daß es sich um die Aufnahme von Verbindungen des Stannats mit Phosphat in Form fester Lösung handeln kann. Allgemeine Gesetze über die Verteilung auf feste und flüssige Phase sind bisher nicht bekannt. Jedenfalls hat man es mindestens mit einem ternären oder Dreistoffsystem zu tun, wenn nicht gar mit einem System mit vier Bestandteilen. Nach Roozeboom Vorgehen in der Klassifizierung ternärer Systeme aus zwei gleichionigen Salzen mit Wasser würde man vorliegenden Fall zu der zweiten Art von Möglichkeiten rechnen, zu der mit begrenzter Mischbarkeit und zwar zu Typus V, bei dem eines der beiden Salze (das Natriumstannat) am leichtesten löslich ist.

[1]) Vgl. Ilse Zoch, Über den Basenaustausch kristallisierter Zeolithe gegen neutrale Salzlösung. Inaug.-Dissert. Jena 1915.

[2]) van Bemmelen, l. c., S. 170 (Übergang d. Natriumferrits beim Auswaschen in Ferrioxydhydrat $Fe_2O_3 . H_2O$).

[3]) O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Kristalle. Leipzig 1911. S. 127.

II. Die Zinnsäure.

Wie schon die Stellung der beiden Elemente Zinn und Blei in der Vertikalreihe IV des periodischen Systems der Elemente zeigt, stehen sie in ihrem Gesamtcharakter noch den Metallen, den basenbildenden Elementen näher, zeigen weniger die säurebildenden Eigenschaften der Elemente auf der rechten Seite der eben genannten Tabelle.

Verstärkend tritt hierzu noch ihr hohes Atomgewicht, das für metallische, d. h. basenbildende Neigungen Gewähr leistet, der Stärke von ihnen sich ableitender Säuren also nur Abbruch tun kann.

Und noch ein drittes Moment kommt hinzu, das im gleichen Sinne wirkt und uns zu der zweiten verlangten Eigenschaft, der Neigung zur Bildung kolloidaler Lösungen führt: Es kann eine Säure, die eine große Dissoziationskonstante besitzt, mithin eine starke Säure ist, sich trotzdem wie eine schwache Säure verhalten, deren Anionen nur in ganz geringer Konzentration mit Wasserstoffionen von merklicher Konzentration beständig sind. Es kann dies daran liegen, daß die maximale Konzentration an undissoziierten Säuremolekülen sehr klein ist, d. h. daß die Säure molekular sehr schwer löslich ist. Die Löslichkeit ist eine Funktion der Teilchengröße (des Dispersitätsgrades), und zwar sind die kleineren Teile leichter löslich als die größeren. Bei mittlerer Konzentration der Lösung ist sie für die großen Kriställchen übersättigt, für die kleinen ungesättigt: diese lösen sich, jene wachsen. Die feinkörnige Modifikation einer Substanz ist die metastabile. Sie muß sich in die stabile grobkörnige umwandeln. Ist auch die Lösungstension der kleinen Teilchen gering, hat die Substanz starke Neigung zur Selbstpolymerisation, so kann der oben geschilderte Wachstumsvorgang keine große Rolle spielen und erst in langen Zeiträumen merkliche Effekte haben. Die ungelöste Substanz behält lange ihren feinen Verteilungszustand (hohen Dispersitätsgrad) und ist somit ein Gebilde kolloidaler Natur.

Ist fernerhin ein Prinzip vorhanden, das eine Annäherung der Teilchen bis zum teilweisen Übereinanderlagern der Grenzflächenschichten (molekularen Wirkungssphären) verhindert (wie nebenstehende Figur zeigt, die aus Wolfgang Ostwalds Grundriß der Kolloidchemie entnommen ist), so erfolgt auch keine Koagulation, d. h. keine Zusammenlagerung der feinen Primärteilchen zu gröberen Sekundärpartikeln und großen Flocken:

die Säure bleibt kolloidal gelöst. Sonst müßte stets wegen der damit verbundenen Verkleinerung der Grenzflächenschichten die Koagulation erfolgen. Die gegenseitige elektrostatische Abstoßung durch selektive Ionenadsorption aufgeladener Teilchen wirkt im oben angedeuteten Sinne. Auch muß eine solche elektrostatische Ladung die Oberflächenspannung, die zur Anlagerung treibende Kraft, vermindern. Diese Wirkung nimmt L. Michaelis[1]) als alleinige Ursache an.

Würde man ohne Rücksicht auf die Bildung solcher Pseudolösungen die Gesamtkonzentration an undissoziierter Säure anstelle der Konzentration an molekular gelöster Säure in die Dissoziationsgleichung $[H^{\cdot}] . [Rest!] = K . [Säure]$ einsetzen, so würde man zu einer scheinbaren Dissoziationskonstante kommen, die sehr viel kleiner als die wahre ist. In solchen Fällen kann man aber bei reinen Säurelösungen durch kryoskopische oder ebullioskopische Methoden die Konzentration an molekular oder ionisch gelöster Säure bestimmen; denn die kolloidal gelöste Säure verursacht keine oder nur geringe Änderungen des osmotischen Druckes. Auf diese Weise kann man also die wahre Dissoziationskonstante bestimmen.

Vielfach hat man angenommen, daß dieser eben geschilderte Fall für die Zinnsäure zutrifft. Wenn sich der Gegenbeweis auch nicht streng durchführen läßt, so spricht doch vieles dafür, daß die Verhältnisse noch etwas anders liegen.

Es kann doch schließlich die Verringerung der Konzentration an Säuremolekülen nicht nur daran liegen, daß die Säure sich abscheidet, aus der Lösungsphase verschwindet, um eine eigene Phase zu bilden. Die Säuremoleküle können sich auch chemisch verändern: Anlagern, umsetzen, zersetzen. Es bleibe nicht unbetont, daß jene „physikalische" Veränderung durch Abscheidung vielleicht nur ein Spezialfall des Anlagerns ist, eine Polymerisation, allerdings nicht bis zu bestimmter Molekülgröße, vielleicht aber einer solchen trotzdem wesensverwandt. Speziell der Fall der Zersetzung spielt eine große Rolle in der Form der Spaltung einer Säure in Wasser und Anhydrid. Bleibt das Anhydrid molekular oder kolloidal gelöst, so ist wieder die scheinbare Konzentration an undissoziierter Säure groß. Eine scheinbare Dissoziationskonstante läßt sich berechnen, die sehr viel kleiner als die wahre ist.[2])

Den Fall, daß das Anhydrid molekular gelöst bleibt, hat man

[1]) Die Wasserstoffionenkonzentration, S. 44.

[2]) L. Michaelis, l. c. S. 27.

bei der Kohlensäure kennen gelernt. A. Thiel und R. Strohecker[1]) bewiesen diese Tatsache durch die geringe Neutralisationsgeschwindigkeit der Kohlensäure und berechneten, daß die Kohlensäure in ihrer wäßrigen Lösung zum überaus größten Anteile in H_2O und CO_2 gespalten ist. Für die Kieselsäure gilt seit van Bemmelens grundlegenden Arbeiten[2]) für bewiesen, daß das Anhydrid zwar keine merkliche molekulare Löslichkeit besitzt, wohl aber sehr beständige kolloidale Lösungen bilden kann. Durchaus verständlich ist das wegen der allgemeinen starken Neigung der Oxyde zur Polymerisation[3]), die chemisch ihren Ausdruck findet in der Bildung von Doppeloxyden (Sauerstoffsäure und -salzen), sowie stöchiometrisch polymeren Oxyden und physikalisch in der Neigung zur Bildung dichter Phasen, was sich durch hohen Schmelz- und Siedepunkt und geringe Löslichkeit zu erkennen gibt. In der Vertikalreihe IV des periodischen Systems stehen die elektroneutralsten Elemente, deren Oxyde (Chloride usw.) den wenigst ausgesprochen basischen und sauren Charakter haben. Daher wird man erwarten können, daß weniger leicht die erste Möglichkeit (Bildung von Säuren und Salzen) als die zweite (Selbstpolymerisation) vorherrscht. Die Schwerlöslichkeit war bereits oben als ein — wenn auch weder notwendige noch hinreichende — Vorbedingung zur Bildung beständiger kolloidaler Lösungen angegeben worden.

Je metallischer die Elemente sind, desto stärker ist diese Neigung zur Selbstpolymerisation.[3]) Ist sie bei dem Oxyd des Siliziums schon so groß, so wird man sie bei dem Zinndioxyd in noch wesentlich stärkerem Maße erwarten können.

In der Tat hat bereits van Bemmelen genau wie bei der Kieselsäure gezeigt, daß man beim Entwässern des Gels ganz kontinuierlich bis zum wasserfreien Dioxyd gelangen kann, also keine Ursache hat, die Existenz irgendeines Hydrates anzunehmen. Freilich ist die Existenz eines solchen nicht völlig ausgeschlossen; denn bei dem blauen Hydroxyd des Kupfers verläuft die Gelentwässerung ebenso bis zum schwarzen Oxyd[4]), und trotzdem hat man Ursache, aus der Farbänderung auf eine chemische Veränderung zu schließen. Die Erklärung liegt wohl darin, daß die Eigenschaften einer jeden Sub-

[1]) K. A. Hofmann, Lehrbuch d. anorg. Experimentalchemie, 307.

[2]) Die Absorption, gesammelte Abhandlungen 196 u. f.

[3]) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorg. Chemie, 116.

[4]) l. c., S. 176.

stanz, speziell der Dampfdruck (Dissoziationsdruck, Lösungsruck), weitgehend vom Dispersitätsgrad abhängen, und zwar in dem Sinne, daß mit zunehmendem Dispersitätsgrade die Neigung zum Übergang in den diluteren Zustand wächst. Sagt VAN BEMMELEN, daß von chemischen Hydraten bei dem CuO-Gel noch nicht die Rede sein kann, ebensowenig wie bei dem von SnO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO usw., so hat das gerade für das Zinn wie für das Silizium besondere Berechtigung. Bei den anderen nämlich gelingt es mehr oder minder leicht, sie in kristallisierte Hydrate überzuführen.[1])

Es sei nebenbei hier darauf hingewiesen, daß diese Kristallisationen fast ausnahmslos aus mehr oder minder alkalischen Lösungen erfolgen, je nachdem, ob es sich um Oxyde von schwächer oder stärker saurem Charakter handelte, und daß man diesen Umstand wohl so deuten darf, daß unter Löslichkeit beim Kristallwachstum nicht nur die der Substanz als solche, sondern auch die in Form von Verbindungen zu verstehen ist. Sind diese Verbindungen Ionen, so führt dies zwischen zwei Massen des gleichen Metalls verschiedenen Dispersitätsgrades zur Entstehung einer Potentialdifferenz.[2]) Das Auskristallisieren von Metallen aus kolloidalen Lösungen[3]) beruht wohl einzig auf Löslichkeit in Form von Ionen. Es wäre dies alles eine Art „katalytischer Löslichkeitserhöhung". Eine katalytische Lösungsbeschleunigung, wie sie beim Auflösen des sublimierten Chromtrichlorids in Gegenwart von Chromochlorid bekannt ist[4]), würde in gleichem Sinne wirken.

Bei dem SnO_2 oder, wie VAN BEMMELEN[5]) ganz allgemein sagt, bei den Oxyden der Elemente der Vertikalreihe IV des periodischen Systems gelingt es gar nicht, solche Hydrate zu bekommen. Nur die Anhydride sind im kristallisierten Zustande zu erhalten. Deshalb wird man mit noch viel größerem Rechte als bei den anderen gerade bei diesen Oxyden als disperse Phase in den kolloidalen Gebilden das anhydrische Oxyd betrachten.

Wie also aus vorstehendem hervorgeht, hat die Zinnsäure alle Eigenschaften, die eine Substanz befähigen, in Gebilden kolloidaler Natur aufzutreten. Eine Chemie der Zinnsäure muß in allererster Linie eine Kolloidchemie sein, alle Vorgänge, die allgemein für

[1]) VAN BEMMELEN, l. c., S. 96 u. S. 36.
[2]) WO. OSTWALD, l. c. S. 114.
[3]) R. ZSIGMONDY, l. c., S. 131.
[4]) HOLLEMAN, Lehrbuch der anorg. Chemie, S. 408.
[5]) l. c., S. 96 u. S. 36.

Kolloide Bedeutung haben, müssen bei ihr speziellen Ausdruck finden. Nicht nur, daß sie in Niederschlägen von kolloidal feiner Verteilung auftritt, sie bildet auch sehr beständige kolloidale Lösungen, aus denen sie leicht in Form eines Gels zu erhalten ist.

Aus diesem Grunde zählt sie Wo. Ostwald zu den Emulsionskolloiden[1]), H. Freundlich zu den lyophilen Kolloiden.[2]) Wie wohl alle Kolloide kann auch sie in den verschiedensten Dispersitätsgraden auftreten. Vom Verteilungsgrad müssen wieder sämtliche Eigenschaften, die auf einen Übergang in den molekularen Zustand hinauslaufen, abhängig sein, so die molekulare Löslichkeit. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration an reagierenden Molekülen proportional ist, müssen die verschieden stark dispergierten Formen verschieden reaktionsfähig sein: Eine seit langem bekannte und lange verkannte Tatsache! Sie veranlaßte Berzelius zu der Einführung des Begriffes der Polymorphie[3]), der die Möglichkeit der Existenz chemisch verschiedener Modifikationen der gleichen Substanz postuliert. Es war dies eine bedeutungsvolle Erkenntnis an einem recht ungeeigneten, im Sinne der heutigen Auffassung falschen Beispiele; denn der Unterschied lag hier nicht im Bau des Moleküls wie bei den echt polymorphen Modifikationen, sondern war mechanischer, d. h. ausgesprochen physikalischer Natur. Indes kann man wohl den Begriff der Isomerie so fassen, daß auch die Isomerie der fast unendlichvielen, jeweils nur sehr wenig voneinander verschiedenen Modifikationen mit allen möglichen Anzahlen von Mindestteilen im Molekül darunter fällt. Man hätte bei Polymerie (im Gegensatz zur Metamerie) auch an die Möglichkeit zu denken, daß keine Konstitutions- oder Strukturunterschiede vorzuliegen brauchen. Eine jede Substanz, die befähigt ist, Grenzflächen zu bilden, könnte in den sich fast stetig aneinander reihenden Modifikationen des kolloidalen Zustandes auftreten. Die Beständigkeit wäre natürlich sehr verschieden, und die Wahrscheinlichkeit, die einzelnen Modifikationen rein zu bekommen, sehr gering. Diese Auffassung führt die auch sonst oft angestrebte Verschmelzung der Begriffe physikalisch und chemisch herbei.

Hat man die Anschauungen von Berzelius zum Teil noch bis

---

[1]) l. c., S. 56.
[2]) l. c., S. 309.
[3]) Berzelius, *Liebigs Ann.* 2 V, 149.

heute beibehalten[1]), so sind sie anderenteils noch erweitert worden, indem durch noch feinere Unterschiede von der α- und β- noch eine Allo- oder Parazinnsäure[2]) unterschieden wurden.

Nunmehr dürfte als endgültig bewiesen gelten — vor allem durch W. Mecklenburgs exakte Arbeiten[3]) — daß es sich nur um Dispersitätsisomerie handelt. Natürlich sind die einzelnen Formen nicht rein zu erhalten, sondern jede Zinnsäure hat eine durchschnittliche Teilchen-(Molekül-)größe, um die herum sich die anderen vertretenen Teilchengrößen mit abnehmender Anzahl gruppieren, vermutlich in der Art des Maxwellschen Wahrscheinlichkeitsgesetzes (graphisch dargestellt durch die Glockenkurve). Er zeigte an der Reaktionsfähigkeit mit Salzsäure (durch diese wurde ein Teil als $SnCl_4$ flüchtig), daß der Dispersitätsgrad mit steigender Temperatur der Herstellung [durch Hydrolyse von $Sn(SO_4)_2$] abnimmt. Die Korngröße eines Niederschlages hängt nach dem P. P. von Weimarnschen Gesetz des Dispersitätskoeffizienten außer von der Löslichkeit von der Konzentration der reagierenden Lösungen ab.[4]) Bei sehr kleinen und ebenso bei sehr großen Konzentrationen bekommt man sehr feinkörnige Niederschläge. Ersteres hat Rose bei $SnCl_4$ gefunden, für letzteres fehlt die Bestätigung an der Zinnsäure wohl noch. Bei bestimmter mittlerer Konzentration erhält man die höchste Korngröße. Für das SnO_2 wäre diese noch zu bestimmen. Auch die Reaktions- bzw. Übersättigungsgeschwindigkeit spielt eine Rolle. Auf die Umstände, die das Wachstum beeinflussen, wird später noch eingegangen.

Außer an die Eigenschaften, die vom Dispersitätsgrade wegen der wachsenden Oberflächenkrümmung abhängen, ist an die, die mehr wegen der wachsenden Oberflächengröße davon abhängen, zu denken: An die Fähigkeit, Lösungsmittel und Lösungsgenossen, molekular wie kolloidal gelöste, an der Oberfläche festzuhalten. So stark ist dieses Vermögen, daß oft Vereinigungen dieser Art in unstöchiometrischen Verhältnissen als Verbindungen angesprochen wurden.

So wurde die wegen der verschiedenen Reaktionsfähigkeit ohnehin komplizierte Chemie der Zinnsäure noch weiter verwickelt durch

[1]) K. A. Hoffmann, Lehrbuch d. anorg. Experimentalchemie, 1918, S. 571; Holleman, l. c., 255; Abeggs Handbuch d. anorg. Chemie, 2 III (1909), 593; Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie IV, 1, 277ff.

[2]) Engel, *Compt. rend.* **124**, 705; **125**, 464.

[3]) *Z. anorg. Chem.* **64**, 368ff.; **74**, 207ff.; **84**, 121ff.

[4]) Wo. Ostwald, Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie. Leipzig 1912. S. 14.

die Unterscheidung zahlreicher Hydrate.[1]) Der Wassergehalt muß ja bei jeder Zinnsäuremodifikation durch verschiedene Trocknungsart oder bei gleicher Trocknungsart durch die verschiedene Dispersität der Zinnsäure kontinuierlich variieren. Mecklenburg zeigte, daß der Wassergehalt gleichmäßig getrockneter Zinnsäuren mit abnehmendem Dispersitätsgrade kontinuierlich abnimmt, wie zu erwarten war.

Auch die Aufnahme von Lösungsgenossen in den Niederschlag hat zu analogen Irrtümern Anlaß gegeben, speziell die Adsorption von Elektrolyten. In diesem Sinne sind die Angaben in der Literatur zu verstehen über Verbindungen von SnO_2 mit Säuren zu basischen, sogenannten Stannylsalzen[2]) und mit Basen zu sauren, sogenannten Metastannaten.[3])

Besonders wichtig ist die Adsorption der Phosphorsäure durch SnO_2, die bei der qualitativen Analyse unorganischer Substanzen eine große Rolle spielt. Mecklenburgs Zinnsäuren adsorbierten um so mehr, je niedriger ihre Entstehungstemperatur war — wieder ein Beweis, daß sie dann um so höher dispers waren. Daß die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes oft sehr lange Zeit erfordert, ist bekannt. Auch aus diesem Grunde wird man eine allmähliche Veränderung der mit Lösung in Berührung befindlichen Zinnsäure erwarten dürfen. Da Mecklenburg diese mit Hilfe von Sekundärveränderungen untersucht hat, seien seine Versuche erst später angeführt. Das bekannteste Beispiel für Adsorption eines kolloidal gelösten Lösungsgenossen ist wohl der Kassiussche Goldpurpur und seine Silber- und Platinanaloga. Von solchen Kolloidverbindungen mit Gelatine sei bei der Besprechung der Sekundärveränderungen durch Kolloide noch weiter die Rede. Daß alle diese Adsorptionsverbindungen sowohl im koagulierten, als im kolloidal gelösten Zustande existieren können, ist selbstverständlich.

Sind bisher die Eigenschaften in ihrer Abhängigkeit vom Dispersitätsgrade geschildert worden, so wäre nun auf die Beziehungen der Formen von verschiedenem Dispersitätsgrade, auf die Veränderlichkeit des Dispersitätsgrades, einzugehen. Wie bereits allgemein erwähnt, hat man zum Verständnis aller Erscheinungen zwischen Primär- und Sekundärpartikeln zu unterscheiden.[4])

[1]) Engel, l. c.; Belucci und Paravano, *Z. anorg. Chem.* **45**, 153.

[2]) Engel, l. c.; A. Kleinschmidt, *Monatsh. f. Chem.* **39** (1917), 49—78.

[3]) Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie; Holleman, l. c., Seite 255.

[4]) W. Mecklenburg, *Z. anorg. Chem.* **74**, 207—280.

Für die Primärpartikeln müssen durchaus jene oben gemachten oberflächenenergetischen Betrachtungen gelten. Der Entropiesatz lautet für sie: Freiwillig, d. h. ohne Energiezufuhr von außen, nimmt der Dispersitätsgrad stetig ab. Die grobkristalline Modifikation ist die allein beständige. Sie steht zu den anderen in der Beziehung der Monotropie. Die Geschwindigkeit, mit der die Umwandlung erfolgt, ist natürlich sehr klein; denn nur dadurch ist es möglich, einigermaßen beständige kolloide Gebilde zu erhalten. Das langsame Altern der Zinnsäurelösungen und Niederschläge ist eine sehr bekannte Erscheinung, doch sind exakte Beobachtungen etwa an Hand der Reaktionsfähigkeit mit konzentrierter Salzsäure oder des Adsorptionsvermögens von Phosphorsäure noch nicht ausgeführt worden. Das allmähliche Absetzen der kolloidalen Lösungen, das Mecklenburg studierte, beruht wohl zum Teil auch auf Kornvergröberung der natürlich nicht ganz gleich dispersen Zinnsäuren. Es muß dieses Altern, das auf dem Vorhandensein geringer molekularer Löslichkeit und positiver Oberflächenspannung beruht, von allen Faktoren abhängen, von denen die Löslichkeit und die Obestlächenspannung abhängen, also vor allem von der Temperatur. Wie gewöhnlich steigt die Löslichkeit des SnO_2 mit steigender Temperatur, das Altern erfolgt rascher. Auch hierüber liegen keine genaueren Beobachtungen vor. Die wachsende Korngröße mit steigender Entstehungstemperatur bei Mecklenburgs Zinnsäuren beruht aber wohl einzig hierauf. Auch an eine Beschleunigung durch die vorerwähnte katalytische Erhöhung der Löslichkeit bzw. der Lösungsgeschwindigkeit ist zu denken. Negative Katalyse in diesem Sinne kann durch die Löslichkeitserniedrigung etwa bei Gegenwart gleichioniger Elektrolyte erfolgen.

Aber nicht nur die Ausgleichsmöglichkeit kann beeinflußt werden, auch das Ausgleichspotential, d. h. die Unterschiede der Oberflächenspannungsenergie. Von dem Extensitätsfaktor, der Oberflächengröße, hängt die Alterungsgeschwindigkeit natürlich in der Art ab, daß das Altern immer langsamer erfolgt, je kleiner die spezifische Oberfläche, je kleiner also der Dispersitätsgrad wird, einfach wegen der abnehmenden molekularen Löslichkeit. Gerade bei der Zinnsäure ist leicht zu beobachten, daß die ganz frischen Niederschläge ihre Eigenschaften sehr rasch verändern. Die Beeinflußbarkeit des Intensitätsfaktors, der Oberflächenspannung, durch Lösungsgenossen[1]) ist allgemein bekannt, ebenso wie die durch Temperatur und Druck.[2])

[1]) Freundlich, l. c., S. 145.
[2]) Freundlich, l. c., S. 32, 42.

Oberflächenspannung erhöhende Lösungsgenossen, die negativ adsorbiert werden, vermehren die Unterschiede der Grenzflächenenergie und können so das Wachstum beschleunigen. Salpetersäure scheint eine derartige Wirkung auf SnO_2 auszuüben, da sie durch bloßes Erwärmen mit *a*-Zinnsäure diese in völlig unlösliche *b*-Zinnsäure überführt.[1]) Grenzflächenspannungserniedrigende Lösungsgenossen, die positiv adsorbiert werden, verringern die grenzflächenenergetischen Unterschiede und können so das Wachstum verzögern, das Altern hemmen. Letztere wirken also stabilisierend, üben eine Schutzwirkung aus. Es ist dieser Fall der weitaus häufigere. Schon bei der Kristallisation leichtlöslicher Stoffe ist Störung durch Lösungsgenossen außerordentlich häufig. Wird die Kristallisation vollständig verhindert, so erhält man stark übersättigte Lösungen, die P. P. von Weimarn zu den kolloidalen zählt.[2]) Gerade hier findet man die charakteristischen Anzeichen kolloidaler Natur, wie Zähigkeit, Tyndallphänomen usw. Die Fähigkeit zur Bildung beständiger kolloider Systeme beruht also allgemein auf der Unfähigkeit zu kristallisieren, nicht, wie Zsigmondy meint, auf der Unlöslichkeit allein. Die größte technische Bedeutung hat diese Kristallisationshemmung wohl bei dem Zucker, der trotz stärkster Übersättigung auf keine Weise zur Kristallisation aus der verunreinigten Lösung, der Melasse, zu bringen ist. Auf die allgemeine Bedeutung dieser Erscheinung weist der Altmeister der Kristallisationskunde O. Lehmann immer wieder hin.[3]) Bei den dort zitierten Beispielen handelt es sich meist um gleichzeitige Aufnahme des Lösungsgenossen in die feste Phase in Form fester Lösung. Auch diese Möglichkeit mag beim Zinndioxyd eine Rolle spielen. Doch ist die Mischfähigkeit der unorganischen Substanzen im festen Zustande bei Temperaturen unter 100° eine nicht eben häufige Erscheinung, wie die Untersuchungen Retgers[4]), Lehmanns[5]) usw. über Kristallfärbbarkeit zeigen, bei denen als einzige Substanz mit starker Neigung dazu das bereits Sénarmont in dieser Beziehung bekannte Strontiumnitrat zu sein scheint. Daß die Lösungsgenossen auch Kolloide sein können, ist einleuchtend, und zum Teil mag die Wirksamkeit der Schutzkolloide auf der Kristallisationshemmung beruhen. Als besonders

[1]) W. Mecklenburg, *Z. anorg. Chem.* **64**, 370.
[2]) Wo. Ostwald, l. c., S. 37.
[3]) Die scheinbar lebenden Kristalle, 41; Das Kristallis. mikroskop., 36; Die neue Welt der flüssigen Kristalle, 131.
[4]) *Zeitschr. f. phys. Chem.* **12**, 600.
[5]) *Ann. d. Phys.* **51**, 47.

interessant darf hier wohl erwähnt werden, daß die Kristallisationshemmung ebensowenig wie die Adsorption gleichmäßig zu sein braucht, sondern nur auf gewissen Flächen das Wachstum hindern kann, an denen allein die Adsorption statt hat. Auf diese Weise kann eine Änderung des Kristallisationshabitus zustande kommen. So bedient man sich in der Technik des Zusatzes von Kolloiden wie Eiweiß, um die Borsäure in außerordentlich feinschuppiger Form zu bekommen. Auch habe ich mich bemüht, den Habitus von Kristallen durch die besonders oberflächenaktiven Seifen zu beeinflussen, was bei Rohrzucker zur Entstehung sphärolithischer Kristallaggregate, bei Kochsalz zur Entstehung von Tetraedern (verschobenen Oktaedern) führte, also in ersterem Falle zu einer allgemeinen Störung, in letzterem zur Behinderung des Wachstums auf den Würfelflächen (in Richtung der Würfelraumdiagonalen).

Wächst der Kristall trotzdem weiter, wird das Adsorbierte eingeschlossen, so bilden sich „Anwachskegel", der Kristall zeigt „Sanduhrstruktur".

Bei dem Zinndioxyd spielt die Salzsäure die Rolle eines solchen „Schutzelektrolyten". Wie Mecklenburg zeigte, begünstigt sie die Entstehung feinteiliger Präparate ebenso sehr, wie sie die Alterung der fertigen Zinnsäuren hemmt. Daß sie besonders stark adsorbiert wird, hat van Bemmelen bereits nachgewiesen. Na- und K-Hydroxyd wirken ähnlich. Wie man sieht, sind es gerade solche Substanzen, mit denen SnO_2 auch leicht gewöhnliche chemische Verbindungen eingeht. Gelegentlich der Ionenadsorption sei auf diesen Umstand nochmals zurückgegriffen.

Neben dieser Veränderlichkeit der Primärteilchen spielen Sekundärveränderungen eine große Rolle. Diese beziehen sich weniger auf den Disperistätsgrad als auf die Art des dispersen Systems, ob dieses eine kolloidale Lösung, eine Gallerte, ein Niederschlag oder ähnliches ist. Es sind dies alles Veränderungen, die auf einem Zusammenballen der Primärpartikeln zu gröberen Sekundärpartikeln beruhen. Weiter oben war bereits angegeben worden, daß die elektrostatische Ladung der Primärpartikeln in kolloidalen Lösungen diese in solchen Abständen hält, daß ein Verschmelzen der Grenzflächenschichten des Dispersionsmittels nicht stattfinden kann. Wird ein Elektrolyt zur kolloidalen Lösung zugesetzt, dessen Ionen verschieden stark adsorbiert werden, so tritt eine Änderung des Ladungszustandes ein. Erfolgt diese gleichmäßig, so werden die abstoßenden Kräfte ver-

mehrt oder vermindert, im isoelektrischen Punkt werden sie Null. Die Primärteilchen werden in diesem Falle von dem Bestreben der Flüssigkeit, eine möglichst kleine Grenzflächenschicht zu bilden, aneinander gehäuft und zusammengehalten. Dabei ist nicht gesagt, daß auch die letzte Flüssigkeitsschicht durchbrochen wird. Entladend wirken natürlich nur Ionen entgegengesetzter Ladung, und tatsächlich sind nur die Kationen für die Fällung der negativ geladenen Zinnsäure maßgebend.[1]) Mecklenburg hat die Fällbarkeit von HCl-haltigen SnO_2-Lösungen mit Na_2SO_4 genau untersucht. Sie ist dem Dispersitätsgrade antibat. Ihre Abhängigkeit von der Zeit hat er durch den Ablauf der Adsorption der HCl verständlich gemacht. Wie diese je nach dem Anfangsstadium zu- oder abnehmen kann, kann die Fällbarkeit ab- oder zunehmen. Ein Nachweis der zu- oder abnehmenden Konzentration an HCl im Lösungsmittel (etwa durch Leitfähigkeits- oder Potentialmessungen) steht noch aus. Verständlich ist diese Abhängigkeit durch den Gedanken, daß der Salzsäurekonzentration die adsorbierte Menge Cl' synbat und dieser die Ladung der SnO_2-Partikeln synbat, der Ladung aber die zur Entladung nötige Menge Kationen synbat und diese endlich der Elektrolytkonzentration synbat ist, durch die die Fällbarkeit gemessen wird. Eine Erklärung durch Kornvergröberung allein ist nicht wahrscheinlich, weil trotz anfänglicher starker Veränderung diese schließlich so langsam verläuft, daß ein Identischwerden der Lösungen verschiedener Zinnsäuren innerhalb etwa zweier Monate gar nicht zu erkennen ist. Wie die Menge adsorbierter Salzsäure, so hängt auch die Fällbarkeit im Endzustande von der HCl-Konzentration ab. Ist die Lösung konzentrierter, sind die SnO_2-Partikeln einander näher, so wird die Überlagerung der molekularen Wirkungssphären und damit die Fällung leichter erfolgen. Mecklenburgs Versuche bestätigen diese Forderungen bei Verwendung von Na_2SO_4 sowie NaOH, K_2CO_3, NH_3 und konz. HCl. $SnCl_2$ scheint durch Gelbfärbung kolloidales SnO_2 anzuzeigen.

Da die mehrwertigen Ionen wesentlich größere Elektrizitätsmengen tragen, wird ihr Fällungswert wesentlich höher als der der einwertigen sein, was in der Schulzeschen Fällungsregel Ausdruck findet. Eine ungleichmäßige Potentialänderung kann sogar zu elektrostatischer Anziehung führen. Tatsächlich hat rascher Elektrolytzusatz eine viel stärkere Fällungswirkung als langsamer[2]), wohl

[1]) Zsigmondy, Kolloidchemie, S. 23.
[2]) Freundlich, l. c., S. 431.

wegen der starken lokalen Konzentrations- und somit Ladungsunterschiede. Die so entstandenen Sekundärteilchen können immer noch kolloidal gelöst bleiben und nur durch stärkere optische Inhomogenität (ultramikroskopische Sichtbarkeit, trägere Brownsche Molekularbewegung und Diffusion) einen geringeren Dispersitätsgrad vortäuschen als die Primärteilchen besitzen. Die ultramikroskopische Betrachtung kann also keineswegs ohne weiteres über den Dispersitätsgrad der Primärteilchen Aufschluß geben. Auch hat Mecklenburg gezeigt, daß zwischen optischem Verhalten und Fällbarkeit sowie Haltbarkeit kein Zusammenhang besteht. Trübungen können spontan sowohl ab- als auch zunehmen. Es können die Sekundärteilchen auch zu mikro- oder sogar makroskopischen Flocken werden, die sich absetzen und sich filtrieren lassen. Bei genügender Konzentration erstarrt die ganze Masse zu einem Gel. Eine nur Primärteilchen enthaltende kolloidale Lösung der Zinnsäure dürfte wohl als einfaches System, die letztgenannten sicher als komplexe disperse Systeme[1]) zu bezeichnen sein.

Da die Zinnsäure zu den ausgesprochen negativen Kolloiden gehört[2]), wird ihre Fällung hauptsächlich durch Kationen hervorgerufen. Die mit geringer Valenz, wie K˙, N˙ usw. wirken weniger als die mit höherer Valenz: Ba¨, Fe‴, usw., wie die Schulzesche Wertigkeitsregel verlangt. Es wäre wohl zu erwarten, daß noch stärkere Konzentrationen wieder höhere positive Aufladungen und so wieder eine Dispergierung bewirken können. Doch ist hierzu die Annahme notwendig, daß die Adsorption noch nicht so weit vorgeschritten ist, daß sie auch bei nicht allzu starker Konzentrationserhöhung wesentlich höher wird. Auch ist klar, daß diese Wirkungen bei weitem nicht so stark sein werden, wie die, bei denen nicht nur keine Arbeit geleistet zu werden braucht, sondern im Gegenteil noch Arbeit gewonnen wird. Sie werden tatsächlich beobachtet bei der Bildung der Peptoide[3]) unter dem Einfluß der besonders stark adsorbierten Schwermetallionen. Weit wichtiger als diese immerhin seltene Erscheinung ist die Erhöhung der Ladung durch Ionenadsorption, bei der eine Dispergierung der Niederschläge eintritt. Sie kann bei Zinnsäure vor allem durch verdünnte Säuren oder Basen erfolgen. Wird bei den Elektrolytfällungen die Konzentration wieder verringert, so muß sich auch das Adsorptionsgleichgewicht

[1]) Wo. Ostwald, l. c. S. 49.
[2]) Zsigmondy, l. c. S. 44.
[3]) Zsigmondy, l. c., S. 234.

wieder einstellen: Die adsorbierten Ionen gehen wieder in Lösung, ihre Ladung wieder mitnehmend und so die Teilchen aufladend, und die koagulierte Masse suspendiert sich wieder. Die vorher in Form von Wärme gewonnene Arbeit muß von den aus der Grenzzone heraus diffundierenden Ionen wieder geleistet werden. Doch nicht alle Ionen können in dieser Art abdissoziieren. Da die SnO_2-Partikeln negativ geladen sind, können sie ihre Ladung nur irgendwelchen Anionen verdanken. Wird genügend ausgewaschen oder dialysiert, so steht zu erwarten, daß die betreffenden Ionen immer mehr durch die Anionen des Wassers, die Hydroxylionen, ersetzt werden, so daß man von jedem Ausgangsprodukt schließlich zum gleichen Endprodukt kommt. Sind nun die Ionen, durch deren Adsorption die Neutralisation des Komplexes erfolgt, solche, die sich leicht von den Hydroxylionen trennen können, d. h. Kationen starker Basen, dann ist der Vorgang reversibel. Beim Auswaschen erfolgt wieder Suspension. Handelt es sich aber um Wasserstoff- oder Schwermetallionen, so wird die Fällung irreversibel.[1])

Aber auch solche Fällungen können rückgängig gemacht werden. Man braucht nur einen geringen Teil der koagulierten Masse in jene Verbindungen überzuführen, aus denen die Zinnsäure durch Hydrolyse erzeugt werden kann. Beim Verdünnen hydrolysieren diese, die Zinnsäure befindet sich unter den gleichen Umständen wie sonst bei der Herstellung, erhält also Ladungen, die das Suspendieren der Niederschläge veranlassen. Das Nähere soll erst bei der Besprechung der Entstehungsweisen der Zinnsäure erläutert werden. Zuvor seien noch die anderen Möglichkeiten erwähnt, den Zustand der kolloiden Lösung zu stören.

Nicht nur Ionenadsorption bewirkt Entladung und Fällung oder Aufladung und Stabilisierung, sondern auch die Adsorption von (entgegengesetzt geladenen) Kolloiden. Die Vereinigung mit einem stabilen Kolloid bewirkt die Erhöhung der Beständigkeit, Schutzwirkung genannt. Die Zinnsäure selbst kann die Rolle des Schutzkolloids spielen, so in kolloidalen Lösungen des metallischen Goldes, aus denen durch stärkeren Elektrolytzusatz der Kassiussche Purpur gefällt wird.[2]) Es kann sogar, wie Mecklenburg zeigte, eine α-Zinnsäure bei einer β-Zinnsäure die Rolle eines Schutzkolloides spielen. Auch ohne daß Vereinigung mit dem Schutzkolloid eintritt, muß dieses durch Verminderung der Elektrolytkonzentration schützend

[1]) Zsigmondy, l. c., S. 79, 80.
[2]) Zsigmondy, l. c., S. 173, 174, 168.

wirken. Die Vereinigung mit entgegengesetzt geladenen Kolloiden führt zur Fällung. Von dieser Tatsache ausgehend, versuchte ich, aus Zinntetrachloridlösungen mittels Gelatinelösung die nicht nur im freien Zustande vorhandene Zinnsäure — der gebundene Teil setzt sich sofort in freie um — zu fällen und so die Zinnsäure quantitativ zu bestimmen. Der Versuch scheiterte an dem großen Ascherückstande und der schwierigen Verbrennbarkeit der Gelatine. Will man quantitative Ausfällung durch Kolloide bewirken, so muß man bestimmte Konzentrationen einhalten, wohl die, bei denen die Ladungen sich vollständig kompensieren. Zu hoher oder zu geringer Zusatz kann das Zustandekommen der Fällung gänzlich verhindern.[1])

Von sonstigen Fällungsmöglichkeiten beruhen die einen wie die bisherigen auf der Entladung der Kolloidteilchen. Sie kann direkt geschehen durch den elektrischen Strom. Je nach der Ladung wandert das Kolloid zur Anode oder Kathode, die Zinnsäure also zur Anode. Eine Entladung durch Strahlungen[2]) ist möglich, doch kann ein negatives Sol wie die Zinnsäure nur durch α- oder Kanalstrahlen gefällt werden, die meist keine hohe Durchdringungskraft besitzen. Eine Entladung durch Ätherstrahlungen analog dem Hallwachseffekt hat für das nichtmetallische SnO_2 jedenfalls keine Bedeutung.

Schließlich ist die elektrostatische Abstoßung kein Prinzip, das nicht auch gelegentliches Übereinanderlagern zustande kommen ließe. So beobachtet man bei den meisten SnO_2-Solen ein allmähliches, spontanes Absetzen. Die Haltbarkeit unterliegt natürlich den umgekehrten Gesetzmäßigkeiten, wie die Fällbarkeit.[3])

Endlich ist es natürlich möglich, durch gewöhnliche Trennungsmethoden, das Kolloid mehr oder minder vollständig von seinem Dispersitätsmittel zu trennen. Reichen gewöhnliche Filter aus, Niederschläge, Flocken usw. zurückzuhalten, so ist bei kolloidalen Lösungen die Verwendung von Ultrafiltern nach Bechhold[4]) oder Zsigmondy[5]) notwendig. Auch ist es möglich, das Dispersionsmittel durch Überführung in eine andere Phase zu entfernen, d. h. durch Verdunsten oder Ausfrieren. Je nachdem können die Veränderungen mehr oder weniger leicht reversibel sein.

---

[1]) Freundlich, l. c., S. 444.
[2]) C. Doelter, Das Radium und die Farben, S. 94.
[3]) W. Mecklenburg, l. c.
[4]) Zsigmondy, l. c., S. 35.
[5]) l. c., S. 33.

All diesen mehr physikalischen Beziehungen der verschiedenen Zinnsäureformen untereinander und gegen Reagentien stehen die rein chemischen Beziehungen des Zinndioxyds zu seinen Ausgangsmaterialien und seinen Umwandlungsprodukten gegenüber. Die kristalloiden Lösungen dieser Ausgangs- oder Umwandlungsprodukte reagieren entweder sehr stark alkalisch (Stannatlösungen) oder sehr stark sauer (z. B. Zinntetrachloridlösungen). Glaubte man früher, daß in den Zinnchloridlösungen $SnCl_4$ als solches vorliege, und den Stannaten die Formel Me_2SnO_3 analog den Karbonaten zukomme, so konnte man sich damit begnügen zu sagen, daß das Zinndioxyd als amphoteres Oxyd sowohl basischen als auch sauren Charakter habe, beides aber nur in geringem Maße. Nur in stark sauren Lösungen, in denen also die OH-Ionenkonzentration gering ist, sind die Kationen der schwachen Base beständig. Nur in den stark alkalischen Lösungen mit ihrer geringen H-Ionenkonzentration sind die Säurerestionen der schwachen Zinnsäure haltbar.

Indessen haben neuere Untersuchungen den Weg gezeigt, aus dieser Zweiheit eine Einheit zu machen. Für die Doppelchloride des vierwertigen Zinns ($(NH_4)_2[SnCl_6]$, $K_2[SnCl_6]$ . . . .) ist unmittelbar klar, daß es sich hier um Halogenosalze im Sinne der Wernerschen Theorie der Komplexverbindungen handelt. Weniger naheliegend ist es, die wäßrigen Lösungen des $SnCl_4$ als Lösungen der freien Chlorosäure $H_2[SnCl_6]$ aufzufassen. Doch machen Kowalewskys Untersuchungen[1]) sehr wahrscheinlich, daß in den Lösungen eine Komplexbildung stattgefunden hat, und Engel[2]) hat ein Hydrat der freien Säure von der Formel $H_2[SnCl_6] . 6H_2O$ dargestellt. Für die Stannate haben, wie erwähnt, Belucci und Paravano[3]) bewiesen, daß ihnen die Struktur von Hydroxosalzen zukommt, also $K_2[Sn(OH)_6]$ usw. Wie in den Sauerstoffsalzen ein basisches Oxyd an ein saures angelagert ist, so ist in den Hydroxosalzen ein basisches Hydroxyd an ein saures Hydroxyd, in den Chlorosalzen ein basisches Chlorid (KCl. . . .) an ein saures Chlorid ($SnCl_4$) angelagert. Wie die elektrolytische Dissoziation zeigt, ist der saure Bestandteil mit den Anionen des basischen zu einem anionischen Komplex vereinigt, dessen Zentral-

[1]) Kowalewsky, Inaug.-Dissert., Über wäßrige Zinnchloridlösungen, Breslau 1902.

[2]) Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, S. 112.

[3]) Belucci u. Paravano, *Zentralblatt* 1904, II, 1636; *Z. anorg. Chem.* **45**, 142.

kern das Kation des sauren Bestandteiles ist. Diesem sind sämtliche negativen Bestandteile (Cl) gleichmäßig zugeordnet, koordiniert. Die Koordinationszahl ist 6. Indes ist die komplexe Bindung nicht sehr stark: sowohl die Cl-Atome der Chlorosalze und der freien Säure, als auch die Hydroxylgruppen der Hydroxosalze sind in ihren wäßrigen Lösungen zu finden, und mit Recht wird man sie als Doppelsalze und Doppelhydroxyde bezeichnen.

Verläuft die sekundäre Dissoziation beim Stannation nach der Gleichung

$$[Sn(OH)_6]'' = Sn(OH)_4 + 2OH' \rightarrow SnO_2 + 2H_2O + 2OH'.$$

so muß sie beim $[SnCl_6]''$ entweder primär bis zum $Sn^{\cdot\cdot}$-Ion gehen, das sich nunmehr mit den OH-Ionen zu $Sn(OH)_4 \rightarrow SnO_2 + 2H_2O$ vereinigt, oder aber es erfolgt erst eine Umsetzung dieser Art $[SnCl_6]'' + 6OH' = [Sn(OH)_6]'' + 6Cl'$. Über welche Zwischenstufen der Prozeß auch verlaufen mag, er muß zur Bildung von SnO_2 führen. Als umkehrbare Reaktion, z. B.

$$K_2[Sn(OH)_6] \rightleftharpoons 2KOH + SnO_2 + 2H_2O,$$
$$K_2[SnCl_6] + 2H_2O \rightleftharpoons 2KCl + SnO_2 + 4HCl,$$

bei der die Konzentration an einem Reaktionsprodukt (KOH bzw. KCl und HCl) wenigstens stark wachsen kann, erreicht sie in einem Gleichgewicht ihr Ende.

Als sehr schwer lösliche Substanz muß nach dem von Weimarnschen Prinzip das SnO_2 in sehr feiner Verteilung ausfallen. Wegen seiner überaus geringen Löslichkeit und somit sehr geringen Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist es befähigt zur Bildung beständiger kolloidaler Systeme. Es behält also seinen kolloidalfeinen Verteilungszustand bei und braucht nur noch eine elektrostatische Ladung zu bekommen, um kolloidal gelöst zu bleiben. Daß zwischen Metall und reinem Dielektrikum stets Potentialdifferenzen auftreten müssen, wird durch die Nernstsche Theorie der elektrolytischen Lösungstension gefordert. Tatsächlich sind die Metalle in kolloidaler Lösung stets negativ geladen.[1]) Daß das Potential höher sein kann als das der grobdimensionalen Gebilde, wurde erwähnt. Auch an der Grenzfläche zweier nichtleitender Dielektrika tritt stets eine Potentialdifferenz auf[2]), auf deren Vorhandensein die Entstehung der Reibungselektrizität beruht, und zwar ist nach Coehns Regel die Substanz mit höherer Dielektrizitätskonstante positiv gegenüber der anderen.

[1]) Zsigmondy, l. c., S. 44.

[2]) E. Riecke, Lehrbuch d. Physik II, 5. Aufl. S. 118, 119.

Ein weiteres Prinzip, das zur Ausbildung von Ladungen führen muß, hat die Kolloidchemie selbst geliefert: Die Ionenadsorption. Wie die Adsorptionskonstante für jede Substanz charakteristisch ist, muß sie es für die Ionen sein, für positive anders als für negative. Ist die Differenz beträchtlich, so wird das Potential beträchtlich. Welche Ionen gerade besonders stark adsorbiert werden, ist kaum vorauszusehen. Vor allem sind es die Ionen des Wassers. Nach Hardy sind viele Kolloide in saurer Lösung positiv, in alkalischer negativ.[1]) Es muß fernerhin eine noch nicht betonte Regelmäßigkeit auffallen, daß nämlich die Ionen, aus denen das Kolloid entstand oder in die es teilweise überging, besonders stark adsorbiert werden. So beobachtete Lottermoser[2]) die positive Ladung eines Bromsilbersols in silberionenhaltiger Lösung, die negative Ladung desselben bei Überschuß von Br-Ionen. Ganz allgemein sind die Sole basischer Oxyde (aus mehrwertigen Metallionen entstanden) positiv, die Sole saurer Oxyde (aus mehrwertigen Säurerestionen entstanden) negativ. Die aufladende Wirkung der mehrwertigen Ionen überwiegt natürlich die der gleichfalls zur Entstehung notwendigen OH- bzw. H-Ionen. Es erinnert diese Regel daran, daß auch gerade HCl und KOH von SnO_2 stark adsorbiert werden, Substanzen, mit denen leicht chemische Umsetzung möglich ist. Vielleicht geht jeder chemischen Vereinigung eine physikalische Vereinigung voraus (ähnlich wie vielen Umsetzungen eine Anlagerung vorausgeht). Vielleicht ist die Adsorption infolge physikalischer Affinität wesensverwandt mit der Verbindung infolge chemischer Affinität.[3])

Dieses und das Hardysche Prinzip können sich entgegen wirken. So auch beim Zinndioxyd. Durch hohe [H˙) kann die Umladung erfolgen. In stark sauren Lösungen (mit $[SnCl_6]''$) ist also auch ein positiv geladenes SnO_2-Sol möglich. Genauere Untersuchungen liegen wohl nicht vor. In dialysierten Lösungen ist das SnO_2 stets negativ in Übereinstimmung mit der neueren Anschauung von der Art der Bindung des Zinns und der erwähnten Regel über die Adsorption des Entstehungsions. Zsigmondy[4]) kommt auf Grund der älteren Anschauung über die Struktur der Stanniverbindungen zu einer Verschiedenheit der Ladung je nach Ausgangssubstanz, die sich nirgends bestätigt findet. Um von der Unberechenbarkeit

[1]) Zsigmondy, l. c. S. 45.
[2]) Freundlich, l. c., S. 360.
[3]) Vgl. Freundlich, l. c.
[4]) Zsigmondy, l. c., S. 78 u. 82.

des Ladungssinns bei der Adsorption loszukommen, bedient sich L. Michaelis[1]) der Wirksamkeit von Oberflächenmolekülen, die ohne Lostrennung von den Kolloidpartikeln chemisch reagieren, auch in Ionenzustand übergehen können. Dies ist eine besondere Annahme über den Ursprung der oben gegebenen Regel. Vielleicht auch enthält die Vorstellung von der verschiedenen elektrolytischen Lösungstension der verschiedenen Bestandteile — analog der von Nernst für die Metalle entwickelten Vorstellung — die richtige Erklärung. Die Abhängigkeit des Ladungssinnes von der alkalischen oder sauren Reaktion der Lösungen ordnet sich jener anderen Adsorptionsregel ein als auf dem amphoteren Charakter der Kolloide beruhend. Dann ließe sich wohl der mehr oder minder saure bzw. basische Charakter aus der $H^{\cdot}$-Konzentration bestimmen, bei der die Umladung erfolgt.

Aus der soeben gegebenen Darlegung ist nun auch die Entstehung der SnO_2-Sole

1. bei der Hydrolyse der sauren wie alkalischen Lösungen von 4wertigem Zinn,
2. bei der Auflösung durch Zusatz verdünnter Säure oder Lauge,
3. bei der Peptisation durch konzentriertere Agentien und nachfolgendes Verdünnen

verständlich, d. h. in allen Fällen, bei denen eine Neuaufladung der SnO_2-Partikeln erfolgt, nicht nur ein Auswaschen adsorbierter Ionen, die die Ladung der Partikeln kompensierten.

Mecklenburg verwandte zur Herstellung seiner kolloidalen SnO_2-Lösungen die dritte der genannten Methoden. Er peptisierte die festen Zinnsäuren mit konzentrierter HCl und verdünnte. Dabei ergab sich noch eine wichtige Tatsache. Nicht nur die Größe der Primärteilchen und Sekundärteilchen ist maßgebend für das Verhalten einer Zinnsäure (außer ihrem Adsorptionszustande), sondern auch die Festigkeit, mit der die ersteren zu den letzteren vereinigt sind. So war eine Zinnsäure sehr viel schwerer peptisierbar, die nicht wie die anderen sofort nach dem Trocknen, sondern 2 Monate später pulverisiert worden war. Es ist wohl denkbar, daß die Teilchen so ungestörter aneinander trocknen und sich so fester vereinen konnten als die Teilchen der zerriebenen Zinnsäure.

Zusammenfassend sei auf die wichtigsten Daten der Zinnsäurekolloidchemie hingewiesen:

---

[1]) Zsigmondy, l. c. S. 73.

Die unendliche Reihe der verschiedenen Modifikationen und ihrer Eigenschaften (Reaktions- und Adsorptionsfähigkeit), sowie die Primärveränderlichkeit, der Zusammenhang zwischen Zustand (Sol, Gel, Niederschalg) und Ladung, der letzteren Veränderung und schließlich die Sekundärveränderungen wie Fällung (Koagulation, Pektisation) und Wiederauflösung (Peptisation).

Vervollständigt wird das Bild durch die kristalloidchemischen Beziehungen des Zinndioxyds.

III. Plumbate.

a) Analytische Methoden.

Die analytischen Methoden zur Untersuchung der Plumbate waren folgende:

Eine abgewogene Menge des Salzes wurde in Wasser suspendiert und durch Einleiten von Kohlensäure im Meßkolben zersetzt. Die auf 100 ccm aufgefüllte Lösung wurde von dem sich gut absetzenden PbO_2 über ein trockenes Filter durch einen trockenen Trichter in ein trockenes Becherglas abfiltriert und die Hälfte der Lösung mit n/10-H_2SO_4 titriert. Das PbO_2 wurde nach dem Auswaschen mit H_2O_2-haltiger verdünnter Salpetersäure vom Trichter in einen geglühten und gewogenen Tiegel herabgelöst. Nach Zusatz von H_2SO_4, Eindampfen und Glühen wurde das Blei als Sulfat bestimmt.

Um den PbO_2-Gehalt allein zu bestimmen, wurde auch Plumbat in eine Elektrodenschale abgewogen, in HNO_3 und Oxalsäure gelöst und das PbO_2 nach dem Zerstören der Oxalsäure durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure schnellelektrolytisch durch anodische Oxydation abgeschieden.

Diese Methoden ergaben übereinstimmende Werte.

Auch wurde versucht, die von Schlossberg[1]) angegebene Methode zur Bestimmung von vierwertigem Blei auf maßanalytischem Wege durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurden je zwei abgewogene Portionen Plumbat im Erlenmeyerkolben mit etwas Wasser versetzt, abgemessene Mengen etwa n/10 salpetersäurehaltiges Wasserstoffsuperoxyd zugegeben und nach Auflösen des abgeschiedenen PbO_2 mit ca. n/10-$KMnO_4$-Lösung zurücktitriert. Es entsprachen 20 ccm H_2O_2 18.55 ccm einer Permanganatlösung vom Titer 3.225. Folgende Tabelle enthält die gefundenen Werte:

[1]) *Zeitschr. f. analyt. Chem.* **41**, 741.

Tabelle 19.

Titration von Na-Plumbat mit H_2O_2.

Nr.	g Plumbat	ccm H_2O_2	ccm $KMnO_4$	% PbO_2
Ia	0.3330	23.0	4.55	59.5
Ib	0.3073	26.0	7.45	63.3
IIa	0.4455	33.30	8.10	58.6
IIb	0.4048	30.35	6.35	63.0
IIIa	0.2879	25.00	8.55	58.6
IIIb	0.3209	25.00	5.95	66.7

Es war dabei so verfahren worden, daß die Kolben mit der zweiten Portion während des Zurücktitrierens der ersten stehen gelassen wurden. Offenbar hat also eine weitere Umsetzung stattgefunden.

Wurde das Plumbat zu dem H_2O_2 zugesetzt, so ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 20.

Titration von Na-Plumbat mit H_2O_2.

Nr.	g Plumbat	ccm H_2O_2	ccm $KMnO_4$	% PbO_2
Ia	0.2060	20.6	5.3	70.5
Ib	0.0729	20.0	13.0	70.3
IIa	0.1986	16.15	2.4	69.6
IIb	0.2380	25.00	7.7	70.6

20 ccm des dabei verwendeten H_2O_2 entsprachen 17.20 ccm der ursprünglichen $KMnO_4$-Lösung, die auch bei Ia und Ib verwendet wurde. Bei IIa und IIb wurde eine genau n/10-Permanganatlösung benutzt. Offenbar wurde in den letzteren Fällen sehr viel mehr H_2O_2 verbraucht, als dem quantitativen Verlauf der Reaktion nach der Gleichung $PbO_2 + H_2O_2 = PbO + H_2O + O_2$ entspricht. Die zersetzende Einwirkung von Schwermetallsalzen auf H_2O_2 machten dieses Ergebnis bereits wahrscheinlich.[1])

b) Das Natriumplumbat.

Die Methode zur Darstellung von Natriumplumbat war ganz analog der zur Herstellung des Natriumstannates. Lange gelagertes Bleidioxyd konnte auch bei sehr langer Einwirkung nicht zur Reaktion gebracht werden, weshalb jedesmal durch Einleiten von Chlor in blei- und natriumacetathaltige Lösung PbO_2 frisch dargestellt wurde. Solch reaktionsfähiges Bleidioxyd — es sieht wesentlich

[1]) Auch an eine lokale Neutralisation der Säure durch Plumbat und Rückoxydation von $Pb^{\cdot\cdot}$-Salz zu PbO_2 wäre zu denken.

heller braun aus als gelagerte Präparate, ein Zeichen höheren Dispersitätsgrades — wurde in kochende hochkonzentrierte Natronlauge (8—10fache Normalität) in kleinen Portionen eingetragen. Der dunkle Niederschlag verschwindet zuerst rasch und die Lösung wird völlig farblos. Schließlich aber scheint die Aufnahmefähigkeit der Natronlauge erschöpft zu sein, der Niederschlag bleibt längere Zeit ungelöst. Doch plötzlich entsteht ein schwach bräunlich weißer Niederschlag, das braune Bleidioxyd löst sich rasch weiter, und nun kann man weiter beträchtliche Mengen PbO_2 zusetzen, die stets umgesetzt werden. Man tut gut, mit weiterem Zusatz zu warten, bis die vorherige kleine Portion sich gelöst hat: denn es scheint PbO_2 von dem Plumbat eingeschlossen zu werden. Das Plumbat ist um so weißer, je geringer der jeweilige Überschuß an PbO_2 war. Auch wird Bleisäure — wie noch zu erwähnen — in Natronlauge leicht reaktionsträge, wohl wegen der Kornvergröberung. Das erhaltene Produkt wird über Asbest möglichst scharf abgesaugt, mit Alkohol möglichst rasch und unter Ausschluß der Luftkohlensäure ausgewaschen und mit Äther getrocknet.

Es besteht aus makroskopisch erkennbaren, stark glänzenden, sehr dünnen Blättchen mit perlmutterartigem Glanz wie feinschuppige Borsäure. Unter dem Mikroskop zeigen sie sechsseitigen Umriß, der aber wegen der geringen Dicke der Blättchen in Lösungen kaum zu erkennen ist. Im reflektierten Licht beobachtet man die Interferenzfarben dünner Blättchen in einer Anordnung wie die Newtonschen Ringe, die aber die Farbe höchster Ordnung in der Mitte haben. Es sind also linsenförmige Schüppchen, am Rande dünner als in der Mitte. Die Doppelbrechung ist ebenso wie bei dem Natriumstannat nur an den gegen die Strahlenrichtung stark geneigten Blättchen deutlich. Es handelt sich also offenbar um das mit den Stannaten der Formel $Me_2^{I}Sn(OH)_6$ isomorphe Plumbat.

Die Analyse dieses schwach bräunlich weißen Produktes — bei kurzem Liegen an der Luft bekommt es ein bronzeartig goldglänzendes Aussehen — hatte folgende Resultate:

Tabelle 21.

Analyse von $Na_2Pb(OH)_6$

Angewandte g	Gef. g $PbSO_4$	ccm n/10 H_2SO_4	% PbO_2	% Na_2O	% H_2O (Rest)
0.4684	0.3663	13.60	61.8	18.02	20.2
0.2457	0.2162	8.25	61.9	18.58	19.5

Bei dem Versuch, mit verdünnter Schwefelsäure das Alkali ohne Entfernung des PbO_2 zu titrieren, wurden folgende Resultate erzielt.

Tabelle 22.

Titration des Alkali ohne Entfernung des PbO_2.

Angewandte g	ccm n/10-H_2SO_4	% Na_2O
0.3091	18.30	18.4
0.7935	46.50	18.2

In einigen weiteren Proben wurde das PbO_2 schnellelektrolytisch abgeschieden.

Tabelle 23.

Schnellelektrolytische Bestimmung des PbO_2.

Angewandte g	Gef. g PbO_2	% PbO_2
0.7278	0.4508	61.94
0.5389	0.3352	62.22
0.5757	0.3560	61.8
0.6166	0.3216	62.3

Die beiden letzten Werte ergaben sich bei der Analyse zweier anderer Darstellungen.

Als richtige Analysendaten dürften wohl die Werte: 18.3% Na_2O und 62.0% PbO_2 zu betrachten sein. Allerdings ist das Na_2O dem PbO_2 nicht äquivalent. Auf ein PbO_2 kommen 1.14 Moleküle Na_2O.

Auch Höhnel[1]) fand eine derartige Differenz. Er findet 19.0 und 19.2% Na_2O, 64.0 und 62.5% PbO_2. Das ergibt einen durchschnittlichen Molekularquotienten 1.17. Er berechnet aus dem Bleigehalt die Formel zu $Na_2PbO_3 . 6H_2O$, obgleich der Natriumgehalt damit kaum in Einklang zu bringen ist. Mir erscheint aus dem mikroskopischen Befund am wahrscheinlichsten, daß es sich um das Salz $Na_2Pb(OH)_6$ handelt, trotzdem dessen Na_2O-Gehalt sich zu 17.45%, der PbO_2-Gehalt zu 67.33% berechnet. Die Differenz mag durch Karbonatgehalt, vielleicht auch durch eine adsorptive Aufnahme von NaOH und H_2O verursacht sein.

Der Komplex $[Pb(OH)_6]$ ist nur in noch viel stärker alkalischer Lösung haltbar als der Komplex $[Sn(OH)_6]$. Die Hydrolyse ist noch wesentlich stärker: Nach Belucci und Calcagni[2]) ist das Kaliumplumbat in 1/82.48-normaler Lösung bereits vollständig hydrolysiert.

[1]) *Zeitschr. f. analyt. Chem.* **41**, 741.

[2]) *Zentralblatt* 1907, II, 1901.

Für das Natriumsalz kann dies nur bei noch geringerer Verdünnung eintreten. Die Lösungen mit großem Überschuß an Natronlauge enthalten trotz reichlichen Plumbatgehaltes kein kolloidal gelöstes PbO_2, sie sind völlig farblos. Verdünntere Lösungen sind anfangs gelb, werden allmählich braun und setzen schwarzbraunes Dioxyd ab. Auch an Niederschlägen ist der gleiche Farbwechsel zu erkennen. Ob die Gelbfärbung auf die Entstehung einer anderen Verbindung deutet oder ob es sich um PbO_2 von sehr hohem Dispersitätsgrade handelt, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Ersteres ist wahrscheinlicher, da der gelbe Niederschlag in alkalischer Lösung ziemlich beständig ist, beim Ansäuern aber momentan schwarzbraun wird. Bereits die Kohlensäure der Luft ist imstande, die Abscheidung des schwarzbraunen PbO_2 in kurzer Zeit hervorzurufen. Der gelbe Niederschlag wird aus den stark alkalischen Lösungen leicht erhalten durch Abstumpfen der Natronlauge mit Ammonsalzen. Zwar gibt Höhnel[1]) an, daß das gelbe Produkt $NaHPbO_3 . 3H_2O$ sei. Doch scheint mir fraglich, ob eine Analyse dieses kolloidalen, gallertigen Niederschlages, der sich ohne Zersetzung weder auswaschen noch trocknen läßt, überhaupt einwandfrei auszuführen ist. Belucci und Paravano halten für wahrscheinlich, daß die freie Hexahydroxoplumbesäure vorliege.

Diese beiden Autoren versuchten das Natriumplumbat analog dem Kaliumsalze aus konzentrierten Laugen beim Eindunsten im Vakuum durch Auskristallisierenlassen darzustellen, was aber nicht gelang. Sie hatten mit den gleichen Schwierigkeiten zu kämpfen wie Höhnel. Nach meinen Erfahrungen ist allerdings das Natriumplumbat viel zu schwer löslich und zu leicht zersetzlich, um so gut erhalten zu werden. Wenn eine solche stark alkalische Lauge einige Tage steht, enthält sie anscheinend mehr zwei- als vierwertiges Blei. Der mit Ammonsalzen erhaltene Niederschlag ist mehr weißlichgelb, und an den Wänden des Gefäßes sitzen leuchtend rote Kriställchen, die jedenfalls aus Mennige bestehen. Unter dem Mikroskop sind es rot durchsichtige Nädelchen, die vielfach xförmige Durchkreuzungszwillinge bilden. Im polarisierten Lichte zeigen sie kräftigen Pleochroismus von rötlich zu rot, zwischen gekreuzten Nikols Doppelbrechung.

Ein einfacher, einwandfreier qualitativer Nachweis von zweiwertigem neben vierwertigem Blei ist übrigens sehr schwer, weil in alkalischer Lösung Bleioxyd leicht sowohl in seiner weißlichgelben

[1]) *Archiv f. Pharm.* **232**, 223.

als auch in der leuchtendroten Modifikation erhalten wird; in saurer Lösung aber tritt leicht Reduktion der vierwertigen Oxydationsstufe ein.

Wegen der überaus hohen Alkalikonzentrationen, die zur Entstehung von Plumbat notwendig sind und eine sichere Untersuchung des NaOH-Plumbatgleichgewichtes unmöglich machen, wurde der Versuch, Adsorptionserscheinungen zu verfolgen, nicht unternommen.

c) Das Lithiumplumbat.

Trotz der geringen Basizität des Lithiumhydroxydes gelang es, ein Lithiumplumbat herzustellen. Es wurde hierzu eine Lösung von Natriumplumbat in Natronlauge mit möglichst konzentrierter Lithiumhydroxydlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag zeigte unter dem Mikroskop das gleiche Bild wie der des Natriumstannates. Er bestand aus farblosen sechsseitigen Täfelchen mit geringer Doppelbrechung, die nur in schräger Stellung deutlich war. Offenbar handelte es sich um das Salz $Li_2Pb(OH)_6$. Leider gelang es nicht, zur Analyse ausreichende Mengen herzustellen.

IV. Die Bleisäure.

In dem gleichen Sinne, wie die Zinnsäure sich an die Kieselsäure anschließt, schließt sich an die Zinnsäure die Bleisäure. Die Fähigkeit, sich mit Wasser zu vereinigen, ist noch geringer. Das ist freilich nicht so sehr im chemischen Sinne gemeint, denn chemische Hydrate der Kiesel- und Zinnsäure sind ja ebensowenig bekannt. Angaben in der Literatur[1]), daß die chemische Affinität durch folgende stabile Verbindungen charakterisiert sei: $Si(OH)_4$, H_2SnO_3, PbO_2 oder ähnlich, beruhen zweifelsohne auf der irrtümlichen Auffassung der Gele als chemische Hydrate. Beim Blei wird man sich noch weniger als bei Zinn und Silizium im Zweifel sein, daß die einzig beständige Verbindung das Dioxyd und nicht ein Hydrat desselben ist. Die Ursache der Beständigkeit ist wiederum die Schwerlöslichkeit, und diese wiederum ist der Grund dafür, daß auch die Bleisäure die Rolle einer sehr schwachen Säure spielen muß. Der Unterschied zwischen Kiesel-, Zinn- und Bleisäure in der Fähigkeit, Wasser zu binden, ist rein kolloidchemischer Natur. Ist nämlich die Kieselsäure das anorganische Emulsionskolloid katexochen, so ist sie Zinn-

[1]) Belucci und Paravano, *Z. anorg. Chem.* **50**, 107.

säure immer noch als lyophil anzusprechen. Die Bleisäure aber ist ausgesprochen lyophob, d. h. ihre kolloidalen Lösungen sind wenig beständig, leicht fällbar und vermögen nicht zu gelatinieren. Die Kolloidchemie der Bleisäure wird die gleichen Momente zu beachten haben, wie die der Zinnsäure. Da die Beständigkeit des kolloidalen PbO_2 wesentlich geringer ist als die des SnO_2, darf man wohl vermuten, daß entweder seine Löslichkeit größer ist, oder daß die Grenzflächenenergie mit der Korngröße stärker variiert. Auch die chemische Löslichkeit, d. h. die Reaktionsfähigkeit, hängt von der Teilchengröße ganz wesentlich ab. So kann man frisch dargestelltes Bleidioxyd mit Leichtigkeit in Natronlauge lösen, wohingegen dieser Versuch mit lange gelagertem Material gar nicht auszuführen ist. Neben diesen Unterschieden, die von der wechselnden Oberflächenkrümmung der verschiedenen Dispersitätsgrade herrühren, spielen wiederum jene Eigenschaften eine Rolle, die vor allem von der Oberflächengröße abhängen. Das Zurückhalten von Lösungsmittel und Lösungsgenossen wird leicht beobachtet. So ist bekannt, daß das Wasser von dem aus salpetersaurer Lösung schnellelektrolytisch abgeschiedenen Bleidioxyd mit großer Hartnäckigkeit zurückgehalten wird. Doch sind diese Erscheinungen wegen des weniger ausgesprochen kolloiden Charakters nicht so stark ausgeprägt, daß sie zur Verwechslung dieser Pseudoverbindungen mit echten chemischen geführt hätten.

Daß sie aber trotzdem vorhanden sind und sogar recht bemerkenswerte Effekte haben können, zeigt folgendes. Trägt man frisch mit gasförmigem Chlor aus Bleiacetatlösungen gefälltes Bleidioxyd, das bis zum völligen Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen worden ist, in konzentrierte Kalium-, Natrium- oder Ammoniumchloridlösung ein, so reagiert die vorher neutrale Lösung auf Lackmus sehr deutlich alkalisch. Die Ammoniumchloridlösung zeigte zuvor sogar schwach saure Reaktion. Es sind also offenbar diese Salze unter Bindung der Säure durch Adsorption und Freimachung der Base zersetzt worden. Ähnliche Beobachtungen bereits liegen mehrfach vor. Die von VAN BEMMELEN[1]) bei dem roten MnO_2-Gel hatte die Anregung zu obigem Versuche gegeben. Dieses MnO_2 nämlich, das in Wasser durchaus neutral reagiert, vermag aus Kaliumsalzlösungen (Sulfat, Nitrat, Chlorid . . .) das Kaliumhydroxyd so stark zu adsorbieren, daß in der Lösung ein Überschuß an

[1]) l. c., S. 94.

Säure vorhanden ist. Eine Adsorption von Säure aus K und NH_4-Salz (Cl, NO_3, CO_3, SO_4 . . .) wurde von WARINGTON[1]) beim Einbringen von Fe_2O_3 und Al_2O_3-Gel beobachtet. Die hydrolytische Zersetzung von Salzen schwacher Basen und Säuren dagegen erscheint nicht bemerkenswert, zumal wenn die betreffenden Basen bereits in kolloidalem Zustande in der Lösung sind. Letzterer Fall hat bekanntlich für die Gerbung große Bedeutung. Auch die oben erwähnte Fällung von SnO_2 mit Gelatine aus Zinntetrachloridlösungen ist ein analoger Vorgang; nur ist in den letzt erwähnten Fällen die Hydrolyse des Salzes von Anfang an beträchtlich, während in dem von mir gefundenen Falle wie bei MnO_2 nach VAN BEMMELEN und Al_2O_3 wie Fe_2O_3 nach WARINGTON die Verschiebung des hydrolytischen Gleichgewichtes aus unmerklichen Dimensionen in das Gebiet des Meßbaren bewirkt wird. Eine Bildung von $K_2[PbCl_6]$ analog dem $K_2[HgJ_4]$ aus HgO und KJ ist kaum denkbar, da die genannte Bleiverbindung nicht wie die Quecksilberverbindung sehr wenig elektrolytisch dissoziiert ist und sogar stark sauer reagiert. Sie ist ebenso unwahrscheinlich, wie die Bildung von Kaliummanganiten aus MnO_2 und Kaliumsalzen, da solche nur auf pyrischem Wege zu erhalten sind, in Wasser aber hydrolysieren unter alkalischer Reaktion. Vielleicht auch handelt es sich um einen Vorgang, wie ihn zuerst THOMASI[2]) beim $Cu(OH)_3$-Gel beobachtet hat, das in KCl-, KBr- und KJ-Lösungen alkalische Reaktion hervorruft. SPRING und LUCION[3]) wiesen die gleichzeitige Bildung von H_2O_2 und Halogen unter Reduktion des Kupfers zum Oxydul nach. Es gelang mir aber nicht, Wasserstoffsuperoxyd oder Chlor nachzuweisen.

Über den Übergang der verschiedenen Formen des PbO_2-Kolloids wurde bereits gesagt, daß er rascher verläuft als bei dem SnO_2, natürlich aber im gleichen Sinne. Bezüglich der Beeinflußbarkeit dieser Veränderung habe ich die Beobachtung gemacht, daß PbO_2, das 24 Stunden mit starker Natronlauge in der Kälte gestanden hatte, sehr viel weniger reagierte als ein zwei Tage trocken aufbewahrtes Präparat. Ob dies auf der Erhöhung der Löslichkeit in Form chemischer Verbindungen (katalytische Löslichkeit) oder auf der Vergrößerung der Grenzflächenenergieunterschiede durch Erhöhung der Grenzflächenspannung beruht, dürfte schwer zu ent-

[1]) *Journ. f. prakt. Chemie* **104**, 316.

[2]) VAN BEMMELEN, l. c., S. 186.

[3]) Ibidem.

scheiden sein. Eine Erhöhung der Grenzflächenspannung müßte negative Adsorption zur Folge haben. Eine solche würde die oben erwähnte Zersetzung von Alkalichloriden verstärken, doch müßte sie ebenso bei Sulfaten und Nitraten wirken, bei denen ein derartiger Effekt aber nicht beobachtet werden konnte.

Über primär stabilisierende Wirkungen von Lösungsgenossen liegen keine Beobachtungen vor.

Auch Sekundärveränderungen kann das Bleisäurekolloid unterworfen werden. Sehr leicht kann — wie erwähnt — der kolloidale Lösungszustand gestört werden. Die kolloidalen Lösungen, die durch Hydrolyse sowohl von sauren ($PbCl_6''$) als auch von alkalischen ($Pb[OH]_6''$)-Verbindungen erhalten werden, sehen intensiv rot aus. Bereits geringer Elektrolytzusatz vermag Fällung zu bewirken. Analog wird die Sedimentation von Aufschlämmungen ganz wesentlich durch Elektrolytzusatz beschleunigt, wie bei obigen Versuchen über die katalytische Hydrolyse der Chloride beobachtet wurde. Der reziproke Vorgang, das Wiederinlösunggehen von Niederschlägen beim Auswaschen, wurde bei der Analyse von Natriumplumbat beobachtet. Peptisation durch Elektrolyte spielt sicher eine Rolle bei der Darstellung des PbO_2-Sols nach Gutbier und Sauer[1]) in ammoniakalischer Lösung. Die stabilisierende Wirksamkeit von Emulsionskolloiden benutzten die gleichen Autoren zur Herstellung der Bleisäuresole durch anodische Oxydation in gummiarabikumhaltiger Lösung.

Auch in rein chemischer Hinsicht reiht sich an das SiO_2 und das SnO_2 das PbO_2 im gleichen Sinne an. Nur mit sehr stark saurer oder sehr stark alkalischer Lösung reagiert es, im ersteren Falle Salze vom Typus $Me^I_2[PbCl_6]$, im letzteren vom Typus $Me^I_2[Pb(OH)_6]$ bildend. Als Zeichen starker basischer Eigenschaften ist wohl die Möglichkeit aufzufassen, den Chloridrest durch den Sulfat-[2]) und den Azetatrest zu ersetzen.

Auch in Beziehung auf seine Affinität zum Sauerstoff reiht sich das Blei ganz an das Zinn, wie dieses an das Silicium an. Kennt man das Silicium nur in der vierwertigen Oxydationsstufe, so ist das Zinn auch in der zweiwerigen ziemlich beständig. Immerhin ist die vierwertige Form noch wesentlich beständiger. Beim Blei ist nun

[1]) *Zentralblatt* 1913, I, 2097.

[2]) Esch, *Zentralblatt* 1903, I, 945, Trisulfatometableisäure $H_2[Pb(SO_4)_3]$.

die zweiwertige Oxydationsstufe viel beständiger als die vierwertige, die leicht zur ersteren reduziert werden kann. Wie bei vielen höheren Oxyden erfolgt die Reduktion mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung.

Zusammenfassung.

A. In der Einleitung wurden kritische Betrachtungen zum Kapitel Halbkolloide gegeben.

B. I. Nach Ermittlung einer einfachen Methode zur Analyse von Alkalistannaten wurden diese untersucht.

A. Einfache Stannate.

1. Natriumstannat.

a) Eine bequeme Methode zur Reindarstellung und eine solche zur Reinigung an der Luft zersetzter Salze wurde angegeben.

b) Die Existenz des Salzes $Na_2[Sn(OH)_6] . H_2O$ wurde nachgewiesen und seine Beziehungen zu dem gewöhnlichen Natriumstannat $Na_2[Sn(OH)_6]$ wie folgt untersucht:

α) Es wurden die Löslichkeitskurven der beiden Salze aufgenommen, die die Stabilität des Anhydrids $Na_2[Sn(OH)_6]$ bei gewöhnlicher und höherer Temperatur und die Existenz eines Umwandlungspunktes in der Nähe von -5^0 beweisen. Die Löslichkeit des Hydrates nimmt mit steigender Temperatur zu, die des Anhydrids ab.

β) Dilatometrische Beobachtungen bewiesen eine von geringer Volumänderung begleitete, träge verlaufende Umwandlung.

γ) Thermische Untersuchungen ergaben, daß der eutektische Punkt von Wasser — $Na_2[Sn(OH)_6]$ bei -11^0, der von Wasser — $Na_2[Sn(OH)_6] . H_2O$ bei -7^0 liegt.

c) Es wurde das neue Salz $Na_2[Sn(OH)_6] . 18 H_2O$ gefunden und auf thermischem wie dilatometrischem Wege sein Umwandlungspunkt in das Anhydrid bei etwa $+1^0$ festgestellt.

d) Die Hydrolyse des Natriumstannates in wäßriger Lösung wurde an der Hydroxylionenkonzentration durch Potentialmessung gemessen und dabei folgendes festgestellt.

α) Bei $^1/_1$ n. Lösungen beträgt die Hydrolyse 2.7%, bei etwa $^1/_{3000}$ Normalität ist sie vollständig.

β) Bei $^1/_1$ n. Lösungen ist eine allmähliche Zunahme der Hydrolyse zu bemerken, ähnlich der von Kowalewsky bei Zinntetrachloridlösungen beobachteten. Es wurde eine Theorie der Erscheinung gegeben.

e) Die Fähigkeit des Natriumstannates, überschüssiges Alkali aufzunehmen, wurde sowohl an fertigem als auch an auskristallisierendem Salz geprüft. Die Versuche verliefen negativ. Dabei wurde festgestellt, daß in 6—7fach normaler Natronlauge Natriumstannat praktisch unlöslich ist.

2. Es wurden die Lithiumstannate $Li_2[Sn(OH)_6]$ (isomorph mit $Na_2[Sn(OH)_6]$) und $Li_2[Sn(OH)_6] \cdot 2H_2O$ dargestellt.

a) Löslichkeitsbestimmungen ergaben die Beständigkeit des Hydrates bei gewöhnlicher Temperatur.

b) Dilatometrische Beobachtungen bewiesen eine Umwandlung. Die Umwandlungstemperatur konnte nach beiden Methoden nicht gefunden werden, muß aber den Analysen zufoge unter 100° liegen.

c) Die Versuche zur Prüfung auf die Fähigkeit, freies Alkali aufzunehmen, verliefen negativ.

3. Außer dem bekannten Kaliumstannat $K_2[Sn(OH)_6]$ wurden die Hydrate $K_2[Sn(OH)_6] \cdot H_2O$ und $K_2[Sn(OH)_6] \cdot 2H_2O$ hergestellt. Ihre überaus große Löslichkeit machen die Salze zur Untersuchung adsorptiver Eigenschaften ungeeignet.

4. Das Bariumstannat wurde auf Brauchbarkeit zur Untersuchung von Gleichgewichtssystemen geprüft und wegen der analytischen Umständlichkeit als ungeeignet befunden.

B. Es wurde festgestellt, daß die Prandtlschen Stannatphosphate eine kontinuierliche Reihe bilden, deren Zusammensetzung von dem Stannatgehalt der Mutterlaugen abhängt.

II. Eine möglichst vollständige Darstellung der Zinnsäurechemie wurde auf Grund der Theorien der Kolloidchemie mit folgenden eigenen Beiträgen gegeben:

1. Die (infolge von Schwerlöslichkeit) geringe Kristallwachstumsgeschwindigkeit befähigt das Zinndioxyd, in Gebilden kolloidaler Natur aufzutreten.
2. Wachstum fördernde und hemmende Einflüsse, insbesondere Lösungsgenossen, beschleunigen oder verzögern das Altern des SnO_2-Kolloids.
3. Die elektrostatische Ladung der in kolloidaler Lösung befindlichen Partikel verhindert das Verschmelzen der Grenzflächenschichten, d. h. die Koagulation.
4. Die kolloidale Partikel zeigt die Ladung des mehrwertigen oder des im Überschuß vorhandenen Entstehungsions.
5. Ein Versuch, die gegenseitige Koagulation von Gelatine- und SnO_2-Solen zur quantitaven Bestimmung des letzteren zu benutzen, scheiterte an der ungeeigneten Beschaffenheit der Gelatine.

III. Bei der Ausarbeitung geeigneter Methoden zur Analyse von Alkaliplumbaten wurde festgestellt, daß die von Schlossberg angegebene Titration von Bleidioxyd mit Wasserstoffsuperoxyd zu falschen Ergebnissen führt.

1. Es wurde eine Methode zur Darstellung von Natriumplumbat gefunden, die im Gegensatz zu den bisherigen gestattet, das Salz sicher und bequem in beliebigem Maßstabe darzustellen. Die analytische Zusammensetzung war ähnlich der von Höhnel angegebenen, die Kristallform ließ auf $Na_2[Pb(OH)_6]$ schließen.
2. Es gelang Lithiumplumbat ($Li_2[Pb(OH)_6]$) in kleinen Mengen in Kristallen vom Habitus des $Na_2[Sn(OH)_6]$ herzustellen.

IV. 1. Die Eigenschaften der Bleisäure wurden vom kolloidchemischen Standpunkte aus dargestellt. Es wurde der beschleunigende Einfluß von Natronlauge auf das Altern des Bleidioxyds beobachtet.

2. Es wurde die Zersetzung von Alkalichloriden durch die Adsorptionswirkung von Bleidioxyd auf Salzsäure festgestellt.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 1917 bis Juni 1919 im Wissenschaftlich-Chemischen Laboratorium der Herren Professoren Dr. A. Rosenheim und Dr. R. J. Meyer in Berlin ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Rosenheim danke ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, seine liebenswürdige Unterstützung und alle Förderung, die ich durch ihn erfuhr.

Berlin N., Wissenschaftlich-Chem. Laboratorium. 23. Febr. 1920.

Lebenslauf.

Am 27. April 1893 wurde ich, Ernst Werner Hans Zocher, evangelischer Konfession, zu Bad Liebenstein in Sachsen-Meiningen als Sohn des Prokuristen Theodor Zocher und seiner Ehefrau Helene, geborene Rottenbach, geboren. Nach Absolvierung verschiedener Vorschulen besuchte ich die Realschule in Salzungen in Thüringen, von wo ich nach bestandener Einjährigenprüfung an das Realgymnasium in Meiningen ging. 1912 bestand ich dort die Reifeprüfung und bezog die Universität Leipzig, wo ich zwei Semester Naturwissenschaften (Chemie, Mineralogie, Physik, Mathematik) studierte, ebenso wie die drei nächsten in Jena. Anfang August 1914 trat ich als Kriegsfreiwilliger in den Heeresdienst, wurde aber bereits im Oktober vor Langemark verwundet. Erst 1918 wurde ich aus dem Heeresdienste entlassen. Während meiner Lazarettzeit war es mir zum Teil möglich, meine Studien an der Universität Berlin fortzusetzen, an der ich seit Ostern 1917 immatrikuliert bin. Den ersten Teil des Verbandsexamens bestand ich im Februar, den zweiten Teil im Mai 1917 am Ersten chemischen Institut der hiesigen Universität. Seit März 1918 bin ich Assistent im Wissenschaftlich-Chemischen Laboratorium von Prof. Dr. A. Rosenheim und Prof. Dr. R. J. Meyer.

Ich nahm teil an den Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten:

1. in Leipzig: Hantzsch, Herglotz, Koebe, J. Wagner, Wiener;

2. in Jena: Auerbach, Bädeker, Haussner, Knorr mit Wolff, Linck mit Ritzel, Thomae, Wien;

3. in Berlin: Dessoir, Liebisch, Markuse, Rosenheim und R. J. Meyer, Tannhäuser, Wichelhaus.